

I N Ż Y N I E R I A
BIOMATERIAŁÓW

ENGINEERING OF BIOMATERIALS
CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

Numer 45
Rok VIII
ISSN 1429-7248

CZERWIEC 2005

WYDAWCA:

Polskie
Stowarzyszenie
Biomateriałów
w Krakowie

**KOMITET
REDAKCYJNY:**

Redaktor naczelny
Stanisław Bła ewicz

Sekretarz redakcji,
Skład komputerowy
Augustyn Powro nik

**RADA
NAUKOWA:**

**Jan Ryszard
D browski**

Jan Chłopek

Tadeusz Cie lik

**Monika Gierzy ska-
Dolna**

Andrzej Górecki

Wojciech Maria Ku

Jan Marciniak

Stanisław Mazurkiewicz

Stanisław Mitura

Roman Pampuch

**Bogna Pogorzelska-
Stronczak**

ADRES REDAKCJI:

Akademia
Górnico-Hutnicza
al. Mickiewicza 30/A-3
30-059 Kraków



SPIS TRE CI

**BADANIA MINERALIZACJI W MIEJSCU
WSZCZE-PIENIA W CIAN TCHAWICY
IMPLANTÓW Z WŁÓKNINY W GŁOWEJ 3**

W. CIERSKI, J. NO Y SKI, D. LANGE, E. ZEMBALA-NO Y SKA,
G. NAMYSŁOWSKI, M. BŁA EWICZ, A. GRZYBOWSKI, J. PILCH

**OPTIMALIZACJA GEOMETRII ORAZ WŁASNO CI
MECHANICZNYCH STENTU WIE COWEGO
ZE STALI Cr-Ni-Mo 5**

Z. PASZENDA

**BADANIA PORÓWNAWCZE SKŁADU FAZOWEGO
I SKŁADU CHEMICZNEGO PORCELAN
STOMATOLOGICZNYCH: NISKOTOPLIWEJ VITA
TITAN KERAMIK ORAZ WYSOKOTOPLIWEJ
VITA KERAMIK 12**

H. MATRASZEK, A. STOCH, Cz. PALUSZKIEWICZ,
A. ADAMCZYK, B. TRYBALSKA

POROWATE SPIEKI BIOAKTYWNE 16

R. SINDUT, M. Ł CZKA, K. CHOLEWA-KOWALSKA,
J. NAJMAN, J. SZYMO SKA

**RÓ NICE WYTRZYMAŁO CIOWE
WYBRANYCH CEMENTÓW AKRYLOWYCH 24**

A. SZAREK, J. SZYPROWSKI

CONTENT

**STUDY ON MINERALIZATION PROCESS
OF CARBON FABRIC-BASED IMPLANTS IN
TRACHEA WALL 3**

W. CIERSKI, J. NO Y SKI, D. LANGE, E. ZEMBALA-NO Y SKA,
G. NAMYSŁOWSKI, M. BŁA EWICZ, A. GRZYBOWSKI, J. PILCH

**OPTIMIZATION OF GEOMETRY AND MECHANICAL
PROPERTIES OF CORONARY STENT MADE
OF Cr-Ni-Mo STEEL 5**

Z. PASZENDA

**COMPARATIVE STUDY OF PHASE
AND CHEMICAL COMPOSITION
OF LOW AND HIGH TEMPERATURE
DENTAL PORCELAIN 12**

H. MATRASZEK, A. STOCH, Cz. PALUSZKIEWICZ,
A. ADAMCZYK, B. TRYBALSKA

POROUS BIOACTIVE SINTERS 16

R. SINDUT, M. Ł CZKA, K. CHOLEWA-KOWALSKA,
J. NAJMAN, J. SZYMO SKA

**STRENGTH DIFFERENCES OF SOME
ACRYLIC CEMENTS 24**

A. SZAREK, J. SZYPROWSKI

*Streszczane w Applied Mechanics Reviews
Abstracted in Applied Mechanics Reviews*

*Wydanie dofinansowane przez Komitet Bada Naukowych
Edition financed by State Committee for Scientific Research*

BADANIA MINERALIZACJI W MIEJSCU WSZCZEPIENIA W CIĄN TCHAWICY IMPLANTÓW Z WŁÓKNINY W GŁOWEJ

WOJCIECH CIERSKI*, JERZY NOYSKI**, DARIUSZ LANGE***, EWA ZEMBALA-NOYSKA****, GRZEGORZ NAMYSŁOWSKI*, MARTA BŁA EWICZ*****, ADAM GRZYBOWSKI**, JAN PILCH*

*II KATEDRA I ODDZIAŁ KLINICZNY LARYNGOLOGII I LSKIEJ AKADEMII MEDYCZNEJ W ZABRZE

**PRACOWNIA HISTOPATOLOGII, I LSKIE CENTRUM CHOROÓB SERCA W ZABRZE

***ZAKŁAD PATOLOGII NOWOTWORÓW, CENTRUM ONKOLOGII INSTYTUT IM M.CURIE-SKŁODOWSKIEJ, GLIWICE

****KATEDRA I ZAKŁAD PATOMORFOLOGII KLINICZNEJ W ZABRZE I LSKIEJ AKADEMII MEDYCZNEJ W KATOWICACH

*****KATEDRA BIOMATERIAŁÓW AGH, KRAKÓW

[Inżynieria Biomateriałów, 45, (2005), 3-5]

Wstęp

Zabiegi operacyjne obejmujące tchawicę obciążone są ryzykiem powikłanego i długiego gojenia. Odczyn zapalny przebiegający z powstaniem tkanek martwiczych staje się potencjalnym ogniskiem zwapnienia. Wszczepienie biomateriału pracującego elastycznie może być dodatkowym czynnikiem sprzyjającym odkładaniu się soli wapnia [1, 2]. Celem pracy jest ocena wapnienia/mineralizacji włókien w ścianach jak również mineralizacji ścian tchawicy we wczesnym okresie od wszczęcia łaty z włókieniny w głowie zwierzętom do wiadczenia.

Materiał i metodyka

Zwierzętom do wiadczenia, wolnym od choroby wszczepiano w znieczuleniu ogólnym włókieniny w głowie w postaci łaty w miejsce po usunięciu fragmentu tchawicy obejmującego około 70% jej obwodu z pozostawieniem fragmentów chrząstek oraz całej części błoniastej. Po 1, 2, 3 tygodniach zwierzęta poddawano eutanazji, zaś z fragmentów tchawicy i implantu wykonywano preparaty histologiczne, które oceniano pod kątem zmian patologicznych. Celem wykrycia soli wapnia w materiale histologicznym preparaty dodatkowo zabarwiono czerwienią alizarynową, reagującą stechiometrycznie z solami wapnia. Jako dodatni kontrolny wykorzystano skrawki zwapniałej blaszki miażdżycowej. Wszystkie badane oraz kontrolne skrawki barwiono czerwienią alizarynową jednocześnie nie 10 minut.

Wyniki

Po upływie tygodnia od śródtrachealnej implantacji włókieniny w głowie dostrzegano naciek zapalny, obecność tkanek martwiczych oraz młodej tkanki ziarninowej. Nie obserwowano rozległych zmian chirurgicznych nacieków z tchawicy. Nie obserwowano także uszkodzenia czy wapnienia chrząstek tchawicy. W 2 tygodniu przy dalszym brzożgu implantatu w głowie stwierdzono infekcję grzybną krowidłaka. Również nie obserwowano uszkodzenia czy wap-

STUDY ON MINERALIZATION PROCESS OF CARBON FABRIC-BASED IMPLANTS IN TRACHEA WALL

WOJCIECH CIERSKI*, JERZY NOYSKI**, DARIUSZ LANGE***, EWA ZEMBALA-NOYSKA****, GRZEGORZ NAMYSŁOWSKI*, MARTA BŁA EWICZ*****, ADAM GRZYBOWSKI**, JAN PILCH*

*DEPARTMENT OF OTORHINOLARYNGOLOGY, SILESIA MEDICAL UNIVERSITY, ZABRZE,

**DEPARTMENT OF HISTOPATHOLOGY, SILESIA CENTER FOR HEART DISEASES, ZABRZE,

***DEPARTMENT OF TUMOR PATHOLOGY CENTRE OF ONCOLOGY M.CURIE-SKŁODOWSKA INSTITUTE, GLIWICE

****CHAIR AND DEPARTMENT OF CLINICAL PATHOMORPHOLOGY, SILESIA MEDICAL UNIVERSITY, ZABRZE

*****DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, AGH-UST, CRACOW

[Engineering of Biomaterials, 45, (2005), 3-5]

Introduction

Tracheal surgery is burdened with a risk of complicated and prolonged healing. An inflammatory reaction with necrosis became a potential calcification site. The implantation of the flexible biomaterial may promote an additional calcification factor [1, 2]. The calcification process may reduce the bioprosthesis durability, diminishing its flexibility by calcium deposits. The aim of the study is an evaluation of carbon implant calcification/mineralization, as well as mineralization of trachea wall during early healing process after implantation in experimental animals.

Material and methods

Carbon biomaterial in the form of unwoven fabric was used for reconstruction of excised fragment of trachea. The tracheal fragment being 70% of total circumference of the trachea was removed with preservation of cartilaginous part and whole membranous part. During the operation experimental healthy animals were under general anesthesia. After 1, 2, 3 weeks, the animals were sacrificed and the trachea with implant fragments were diagnosed histologically. For the detection of calcium salts the alizarin red staining of histological slides was performed (reacting stoichiometrically with calcium ions). The calcified atherosclerotic plaque sections served as the positive staining control. All sections were stained for 10 min simultaneously.

Results

At the end of the 1st week after implantation of carbon cloth the inflammatory infiltration and focal necrosis were observed. The formation of young granulation tissue was pronounced. No dehiscence of suture connecting an implant with trachea was observed in all cases. At the 2nd week after implantation the infection of aspergillus mycelium was observed at the border of the area of the carbon fiber anastomosis with trachea wall. In the 3rd week, a proliferation of fibrous connective tissue with the decrease of in-

niaenia chrz stek tchawicy. W tygodniu trzecim stwierdzono rozrost tkanki ł cznej włóknistej, zmniejszenie si nacieku zapalnego lecz utrzymywanie si okołonaczyniowych nacieków zawieraj cych komórki plazmatyczne. Dostrzegano drobne ogniska martwicze przy dystalnym obrze u implantu. Chrz stki tchawicy pozostawały niezmienione przez cały okres obserwacji nie wykazuj c uszkodzenia czy zwapnienia.

Włókna w głowe widoczne były w preparatach w postaci jednorodnie czarnych pasm, nie wykazano złogów soli wapnia tak w s siaduj cych tkankach jak równie na powierzchni włókien badanego biomateriału we wszystkich okresach poimplantacyjnych. Równie tkanka martwicza nie ujawniała ognisk zwapnie .

Dyskusja

Odczyny tkankowe ujawniaj ce si po wszczepieniu włókniny w głowej, jak i jej proces biodegradacji opisane zostały przez autorów w poprzednich publikacjach [3, 4]. Badania te wykazały, e proces biodegradacji implantu w okresie pierwszego miesi ca prowadzi do waha analizowanych warto ci morfometrycznych włókien w głowych. Zarówno rednica włókien jak i ich obliczona szeroko wykazywały tendencje wzrostowe, z kolei współczynnik wypełnienia i redni stopie szaro ci włókien malały. Wahania tych parametrów istotnie korelowały z czasem obserwacji - implantacji. Jednym z mechanizmów odpowiedzialnych za te zmiany mo e by zjawisko mineralizacji, mikroodkładania si soli wapnia prowadz ce do wzrostu warto ci liniowych, nieregularno ci obwodu, a w rezultacie do zmian współczynnika wypełnienia. Wyniki potwierdzaj wcze niejsz hipotez , i zmiany warto ci skorelowane z czasem zale od zmian struktury wewn trznej włókien w głowych, a nie od ich mineralizacji. Ponadto brak wapnienia tak w tkankach otaczaj cych jak i w implancie mo e sugerowa istotne zalety biomateriału w głowego. W wielu preparowanych tkankach zwierz cych jak i ludzkich zwapnienia obejmuj ródmi sz - przestrze mi dzy włóknami. Zmniejszenie tej przestrzeni metodami preparatywnymi zmniejsza potencjalnie szkodliw przestrze . Naley tak e uwzgl dni wła ciwo ci elektryczne włókien w głowych. Analiza procesów wapnienia wykazała, e podczas zgi włókna kolagenowe jak i materiał plastyczny, np. poliuretan uzyskuj ładunek elektrostatyczny, a proces ten nasila si wraz z fragmentacj włókien, za w miejscu zaburzonym elektrostatycznie zachodzi wapnienie [5, 6]. Dobre przewodnictwo elektryczne w gla mo e zapobiega gromadzeniu ładunku elektrostatycznego, zapobiegaj c wapnieniu nie tylko na powierzchni biomateriału, lecz tak e w tkankach otaczaj cych, ponadto brak immunogenno ci zapobiega miejscowej reakcji zapalnej.

Wniosek

Procesy biodegradacyjne włókien w głowych nie obejmuj mineralizacji - wapnienia. Wydaje si , e implanty w - głowe s odpowiednie dla tkanek elastycznych (w tym tchawicy), z powodu braku zwapnie w tkankach otaczaj cych wł cznie z tkankami martwiczymi.

flammation and persisting perivascular inflammatory infiltrations consisting mainly of plasmatic cells were noticed. Only small foci of necrotic tissue were seen at the distal edge of the implant. Neither damages nor calcification of the tracheal cartilages were observed during all observation period.

Carbon fibers visible in preparations were uniformly black, calcium deposits were absent in all surrounding tissues, also at the surface of the biomaterial in all analyzed specimens at 1st 2nd and 3rd week after implantation. The necrotic tissue also exhibited the lack of Ca^{++} ions reaction in all specimens.

Discussion

The tissue reactions and biodegradation processes after the implantation of carbon material were earlier studied and published by authors in papers [3, 4]. These studies have indicated, that at the first month after the implantation the biodegradation leads to variations of morphometric values of carbon fibers. The mean diameter of fibers and their calculated width showed significant increase, while fullness factor and mean greyness level decreased. All these parameters were significantly correlated with the study time. One of the possible mechanisms of these changes was the mineralization, calcium salts microdeposition resulting in an increase of linear values and perimeter irregularities reflecting in fullness factor changes. The results confirm our previous hypothesis suggesting that the analyzed time - dependent parameters variation is connected with internal structure of the fiber. Moreover, the lack of the calcification in the surrounding tissue and in the implant may suggest good biotolerance of carbon biomaterials. In several prepared animal and human tissues the calcified sites are observed in the interstitial space between the fibers. Reduction of this space, by the preparative methods decreases potentially detrimental place of calcification. The electrical properties of the carbon fibers should also be taken into account. The analysis of calcification processes indicated that during the flexion of collagen fiber or, for instance polyurethane electrical charge is created. Such a process intensifies with the fiber degradation causing an increase of calcified sites [5, 6]. Good electrical conductivity of carbon fibers may prevent the accumulation of electrostatic charge, preventing the calcification not only at the biomaterial surface, but also in the surrounding tissues. Moreover, the lack of the immunogenity prevents the focal inflammatory reaction.

Conclusion

Biodegradation of carbon fibers proceeds without features of mineralization/calcification processes. It seems, that carbon fibers-based biomaterials are suitable for reconstruction and treatment of flexible tissues (including trachea), exhibiting neither calcification nor necrotic debris in the surrounding tissues

[1] Thubrikar M.J., Aouad J., Nolan S.P.: Role of mechanical stress in calcification of aortic bioprosthetic valves. *J Thorac Cardiovasc Surg* 1983;86:115-25.

[2] Bruck S.D.: Possible causes of the calcification of glutaraldehyde-treated tissue heart valves and blood contracting elastomers during prolonged use in medical devices: a physico-chemical review. *Biomaterials* 1981;2:14-8.

[3] cierski W., Lange D., No y ski J., Zembala-No y ska E., Namysłowski G., Bła ewicz M., Pilch J. : Tissue reaction after the tracheal implantation carbon cloth. In *ynieria Biomateriałów* 2003;30-33:15-16.

[4] cierski W., Lange D., No y ski J., Zembala-No y ska E., Namysłowski G., Bła ewicz M., Pilch J. : Morphometric biodegradation analysis of early period of carbon fibre implants inserted into trachea wall. In *ynieria Biomateriałów* 2003;30-33:17-19.

[5] Pawlikowski M., Pfitzner R.: Mineralizacja zastawek serca. *Folia Med. Cracov* 1992;33:3-24.

[6] Bernacca GM., Mackay TG., Wilkinson R., Wheatley DJ.: Calcification and fatigue failure in a polyurethane heart valve. *Biomaterials* 1995;16:279-85.

OPTYMALIZACJA GEOMETRII ORAZ WŁASNO CI MECHANICZNYCH STENTU WIE COWEGO ZE STALI Cr-Ni-Mo

ZBIGNIEW PASZENDA

INSTYTUT MATERIAŁÓW IN YNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
POLITECHNIKA Ł SKA
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE

Streszczenie

Prezentowana praca dotyczy problematyki optymalizacji cech geometrycznych oraz własno ci mechanicznych stentów wie cowych wykonanych ze stali Cr-Ni-Mo. W pracy przedstawiono metodologi wyznaczania charakterystyki biomechanicznej układu stent-naczynie wie cowe. Na jej podstawie dobrano własno ci mechaniczne stali, z której wykonano stenty. Weryfikacj cech geometrycznych oraz własno ci mechanicznych stentów wie cowych przeprowadzono na podstawie testów in vitro poprzez implantowanie ich do fantomu naczynia. Przeprowadzone testy potwierdziły prawidłowo doboru własno ci mechanicznych stali Cr-Ni-Mo, z której zostały wykonane stenty.

Słowa kluczowe: stenty wie cowe, metoda elementów sko czonych, stali Cr-Ni-Mo, testy in vitro
[In *ynieria Biomateriałów*, 45, (2005), 5-11]

Wprowadzenie

Istotnym problemem w procesie kształtowania własno ci u tkowych implantów jest dobór własno ci mechanicznych biomateriału metalowego, z którego s one wytwarzane. Problematyka ta jest do szeroko opisana w literaturze w odniesieniu do implantów stosowanych w chirurgii kostnej, chirurgii twarzowo-szcz kowej oraz alloplastyce stawowej [1÷11]. Własno ci mechaniczne biomateriału dobierane s na podstawie charakterystyk biomechanicznych wyznaczanych dla konkretnych postaci implantów z uwzgl dnieniem wyst puj cych dla danego układu obci e . Charakterystyki te wyznaczane s w badaniach numerycznych, stosuj c metod elementów sko czonych. W

OPTIMIZATION OF GEOMETRY AND MECHANICAL PROPERTIES OF CORONARY STENT MADE OF Cr-Ni-Mo STEEL

ZBIGNIEW PASZENDA

INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
ST. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLAND

Abstract

Presented work concerns the issue of optimization of geometry and mechanical properties of coronary stents made of Cr-Ni-Mo steel. The methodology of determining the biomechanical characteristic of a stent - coronary vessel system was presented. The biomechanical characteristic, was the basis for the selection of mechanical properties of the stents were made of steel. The verification of geometrical features and mechanical properties of the coronary stents was carried out on the basis of in vitro tests by implantation of the stent into an artificial vessel. Tests confirmed the correct selection of the mechanical properties of the applied steel.

Keywords: coronary stents, finite elements method, Cr-Ni-Mo steel, in vitro tests
[*Engineering of Biomaterials*, 45, (2005), 5-11]

Introduction

The selection of mechanical properties of metallic biomaterials is an important problem in the process of formation of implants useful properties. The issue has been widely described in literature with reference to implants used in bone surgery, maxillofacial surgery and joint alloplasty [1-11]. Mechanical properties of biomaterials are selected on the basis of biomechanical characteristics obtained for specific implant forms taking into consideration loads . These characteristics are obtained in numerical research using the finite element method. The next step is a verification of results carried out on physical models. This allows to establish a correlation between the analyzed models, optimization of implants' geometrical features and mechanical properties.

dalszej kolejno ci poddawane s weryfikacji na modelach fizycznych, co pozwala na ustalenie korelacji pomi dzy analizowanymi modelami, optymalizacj cech geometrycznych implantów oraz ich własno ci mechanicznych.

W odniesieniu do stentów stosowanych w kardiologii zabiegowej proces optymalizacji ich własno ci mechanicznych powinien by realizowany w odniesieniu do obci e wynikaj cych z ich techniki implantacji, a nie u ytkowania. Wynika to z konieczno ci rozpr enia stentu do wymaganej rednicy w udra nianym naczyniu krwiono nym. Efektem rozpr enia implantu musi by jego trwałe odkształcenie, zapewniaj ce po usuni ciu balonika dro no naczy nia.

Z uwagi na fakt, i nie mamy mo liwo ci badania wzajemnego oddziaływania stentów i naczy krwiono nych w badaniach in vivo, coraz wi cej miejsca w literaturze po wi ca si badaniom modelowym z wykorzystaniem metody elementów sko czonych. Dysponuj c trójwymiarowym modelem stentu zaimplantowanego do naczynia krwiono nego oraz jego parametrami mechanicznymi jeste my w stanie oszacowa wzajemne relacje pomi dzy tymi obiektami. Prowadzone analizy dotycz najcz ciej rozkładu napr e i przemieszcze poszczególnych elementów zamodelowanego układu lub problematyki przepływu krwi [12-21]. Pozwala to na optymalizacj cech geometrycznych implantów oraz ich własno ci biomechanicznych. Tego rodzaju symulacje pozwalaj równie na wyznaczenie szeregu parametrów istotnych dla oceny przydatno ci klinicznej danych postaci stentów. Do najcz ciej wyznaczanych parametrów nale m. in. stopie ostentowania oraz stopie skrócenia stentu po jego rozpr eniu [16, 17, 20].

Wyznaczaj c charakterystyk biomechaniczn stentu nale y pami ta , e w trakcie implantacji wyst puj du e zmiany w jego konfiguracji geometrycznej, czego efektem jest umocnienie materiału, z którego wykonany jest stent. Konieczne zatem staje si uwzgl dnienie zarówno nieliniowo ci fizycznej, jak i geometrycznej. Przyjmowanie do oblicze przez niektórych autorów danych materiałowych implantu poprzez podanie jedynie warto ci modułu spr ysto ci wzdu nej E nie uwzgl dnia nieliniowo ci zjawisk zachodz cych w trakcie implantacji [17].

Przydatno tego rodzaju oblicze jest silnie zwi zana z przyj tymi zało eniami, które powinny odzwierciedla warunki anatomiczno-fizjologiczne wyst puj ce w układzie naczy wie cowych. Na wyznaczan charakterystyk stentu silny wpływ wywiera naczynie wie cowe, w którym implant jest rozpr any. Własno ci biomechaniczne naczy wie cowych s silnie zwi zane z przebiegiem procesu chorobowego (mia d ycowego). Objawia si to poprzez zmniejszenie podatno ci cianek naczy do odkształce . Zatem dla poprawno ci wyznaczenia charakterystyki biomechanicznej stentu wie cowego konieczne jest opracowanie równie modelu numerycznego naczynia wie cowego. Dopiero opracowanie kompleksowego modelu stent-naczynie wie cowe z uwzgl dnieniem nieliniowo ci fizycznej i geometrycznej stentu oraz własno ci biomechanicznych naczy nia (z uwzgl dnieniem zmian wywołanych procesem chorobowym) zapewnia prawidłow ocen zjawisk zachodz cych w trakcie implantacji stentu. Wskazuje to na konieczno realizowania bada dotycz cych wpływu procesu mia d ycowego na przebieg zmian własno ci biomechanicznych naczy (nie tylko wie cowych).

Uzyskane z rozwa a modelowych informacje s bardzo u yteczne do optymalizacji cech geometrycznych i materiałowych stentów, a jednocze nie daj przesłanki do techniki implantowania oraz prognozowania cech u ytkowych tego rodzaju implantów. Jednak e zdecydowana wi kszo prezentowanych w literaturze oblicze dotyczy wy-

With reference to the stents used in the operational cardiology, the optimization process of their mechanical properties should be realized with reference to the loads resulting from the operating technique but not the usage. It results from the necessity to expand the stent to the required diameter in the blood vessel. The effect of the implant expansion should be a plastic strain ensuring the patency of the vessel.

Owing to the fact there is no possibility to investigate the interaction of stents and blood vessels in in vivo tests, more and more literature reports are devoted to model investigations realized with the use of the finite element method. A 3-D model of the stent implanted into a blood vessel and its mechanical parameters allows to evaluate interactions between these objects. Analyses mostly concern stress and displacement patterns of individual elements of the modelled system or blood flow [12-21], which allows to optimize geometrical features of implants and their biomechanical properties. This type of simulation also allows to determine a number of parameters important for the clinical usefulness evaluation of given stents. A stenting ratio and shortening of the stent after expansion are the most frequently determined parameters [16, 17, 20].

While determining the biomechanical characteristic of the stent it should be remembered that during the implantation large changes of the geometrical configuration occur. The changes cause hardening of the material the stent is made of. Therefore, physical as well as geometrical nonlinearities should be taken into consideration. Some authors assume material properties only by giving the Young's modulus E but it doesn't take into consideration nonlinear phenomena during implantation [17].

The usefulness of the mentioned calculations is strongly connected with established guide-lines which should reflect anatomical-physiological conditions in coronary vessels. The coronary vessel where the stent is expanded exerts an influence on the determined stent characteristic. Biomechanical properties of coronary vessels are strongly connected with the course of a disease (atherosclerosis). It manifests itself in the decrease of suppleness of vessel walls to deformations. Therefore, to determine the biomechanical characteristic of the coronary stent correctly it is necessary to formulate a numerical model of the coronary vessel. Only the complex model (stent - coronary vessel) taking physical and geometrical nonlinearities of the stent as well as biomechanical properties of the vessel into consideration ensures the correct evaluation of phenomena occurring during implantation of the stent. It shows the necessity of tests concerning the influence of the atherosclerosis process on the biomechanical properties of vessels (not only coronary vessels).

Results obtained from model analyses are useful in optimization of geometrical and material features of stents and allow to predict application features of the implants at the same time. But most calculations reported in literature concern the stent only [16, 17, 20, 21]. There is also a lack of reports presenting biomechanical characteristics of the stent - coronary vessel system taking changeability of biomechanical properties of coronary vessels into consideration.

Methods

Finite element method

Models of the coronary stent form with the various form features - FIG. 1, developed by Prof. L. Polowski's team from the Silesian Centre for Cardiac Diseases in Zabrze, were analyzed within the framework of the project [22]. The

łcznie samego stentu [16, 17, 20, 21]. Poza tym brak pozycji literaturowych, które prezentowały by charakterystyki biomechaniczne układu stent-naczynie wie cowe z uwzgl dnieniem zmienno ci własno ci biomechanicznych naczy wie cowych.

Metodyka bada

Metoda elementów sko czonych

W pracy analizowano model stentu wie cowego typu coil opracowanego przez zespół prof. L. Poloskiego ze l - skiego Centrum Chorób Serca w Zabrzu o zró nicowanych cechach geometrycznych [22]. Ró nicowan wielko ci geometryczn była rednica drutu, z którego wykonywany był stent. Wynosiła ona odpowiednio 0,12 mm oraz 0,16 mm. Długo stentu była stała i wynosiła $l = 15$ mm. Stent o wyj ciowej rednicy wewn trzniej d4F (rednica walca o obwodzie równym 4 mm) był rozpr any na baloniku o rednicy 3 mm. Zakres bada obejmował:

- opracowanie modelu geometrycznego stentu wie cowego,
- opracowanie modelu geometrycznego naczynia wie cowego,
- budow modelu dyskretnego układu stent-naczynie wie - cowe,
- opracowanie modelu numerycznego stentu i naczynia wie cowego z wykorzystaniem metody elementów sko czonych,
- przeprowadzenie oblicze numerycznych w zakresie nieliniowym.

Na bazie wykonanych modeli geometrycznych wygenerowano siatk elementów do oblicze metod elementów sko czonych - RYS. 1. Jako elementy sko czone przyj to parametryczne elementy bryłowe o trzech stopniach swobody w w le typu SOLID. Opracowany model dyskretny stentu liczy około 400 000 stopni swobody i nie jest mo liwe przeprowadzenie dla niego wielokrokowej analizy nieliniowej przy zachowaniu wymaganej dokładno ci oblicze . Ze wzgl du na powtarzalno struktury obiektu obliczenia prowadzono dla pojedynczego zwoju składaj cego si z czterech segmentów.

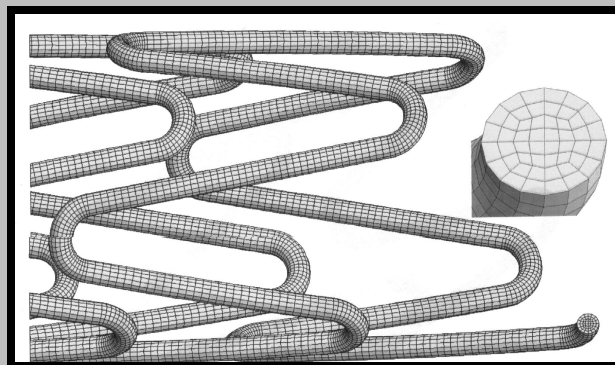
Do wyznaczenia charakterystyki biomechanicznej stentu wie cowego, jako materiał z którego wykonywany jest stent, przyj to stal Cr-Ni-Mo stosowan na implanty. Przeprowadzone wst pne obliczenia stentów dla zró nicowanego stopnia umocnienia stali wykazały, i jej własno ci mechaniczne powinny odpowiada stanowi przesyconemu. Dlatego te dla potrzeb prowadzonych oblicze przyj to nast puj ce dane materiałowe:

- moduł Young'a $E = 200\ 000$ MPa,
- liczba Poisson'a $\nu = 0,33$,
- $R_m = 470$ MPa,
- $R_e = 195$ MPa,
- $A_5 = 40\ %$.

Dla przedstawionych danych materiałowych zbudowano charakterystyk bilinearn materiału spr ysto-plastycznego o umocnieniu izotropowym. W pracy opracowano model geometryczny naczynia wie cowego w postaci cienko ciennej rury. Dla takiego modelu przyj to nast puj ce cechy geometryczne:

- rednica wewn trzna naczynia $d = 2,90$ mm,
- grubo cianki naczynia $g = 0,90$ mm.

Model naczynia wie cowego odpowiadał długo ci stentu zwi kszonej w obydwu kierunkach o potrojony skok stentu. Dla potrzeb oblicze przyj to warto modułu Younga $E = 0,75 \times 10^7$ Pa oraz liczby Poisson'a $\nu = 0,4$ [22].



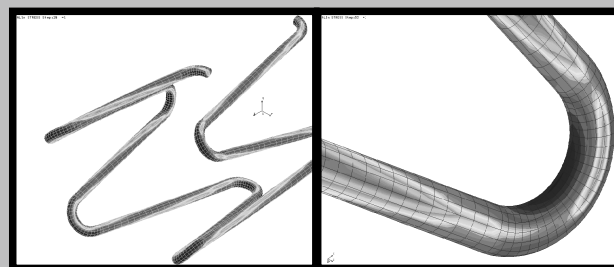
RYS. 1. Model dyskretny stentu wie cowego.
FIG. 1. Discrete model of the coronary stent.

wire diameter of the stent was the varied geometrical parameter. It was assumed to be 0.12 mm and 0.16 mm. The length of the stent was constant and was equal to $l = 15$ mm. The stent with the initial diameter d4F (diameter of the cylinder with the perimeter equal to 4 mm) was expanded on a balloon with the 3 mm diameter. The project scope included:

- development of the geometrical model of the coronary stent,
- development of the geometrical model of the coronary vessel,
- development of the discrete stent-coronary vessel model,
- development of the numerical model of stent and coronary vessel using the finite element method,
- carrying out calculations in the nonlinear range.

Mesh of elements for finite element calculations was generated basing on the developed geometrical models - FIG. 1. Parametrical solid elements with three degrees of freedom in a SOLID type node were assumed as the finite elements. The model developed in this way has about 400 000 degrees of freedom and it is not possible to make the multi-step nonlinear analysis for it guaranteeing the required accuracy of calculations. Because of the repeating structure of the object, the calculations were done for stent's material made for a single convolution consisting of four segments.

The Cr-Ni-Mo stainless steel was the material assumed to determine the biomechanical characteristic of the coronary stent. Initial calculations of stents with various degree of strain hardening showed that mechanical properties of the steel should suit the hyperquenched state. So the fol-



RYS. 2. Rozkład napr e w stencie z drutu o rednicy 0,12 mm dla maksymalnego przemieszczenia promieniowego ($u_{rmax} = 0,865$ mm): a - w pojedynczym zwoju stentu, b - w pojedynczym segmencie stentu.

FIG. 2. Stress distribution in the stent made from wire with the 0,12 mm diameter ($u_{rmax} = 0,865$ mm): a - in a single stent coil, b - in a single stent segment.

Dla przeprowadzenia obliczeń nie było branych pod uwagę warunków brzegowych, które z odpowiednią dokładnością odwzorowywały zjawiska zachodzące dla obiektu rzeczywistego. W ramach pracy przyjęto następujące założenia:

- wewnętrzna powierzchnia stentu jest podczas rozprężania obciążona równomiernie,
- podczas rozprężania balonika siły tarcia powodują, że zmiana średnicy stentu następuje w wyniku rozginania drutu, a nie w wyniku rozkręcania nawiniętego stentu, założono wstępnie zmianę średnicy stentu podczas rozprężania od wartości d_{4F} do średnicy d_3 (średnica balonika po rozprężeniu)

$$\Delta d = d_3 - d_{4F} = 3,0 \text{ mm} - 1,27 \text{ mm} = 1,73 \text{ mm}$$
- stopnie swobody odebrano w sposób odzwierciedlający odkształcenie obiektu rzeczywistego.

Badania in vitro

Weryfikację prawidłowości doboru własności mechanicznych stali, z której wykonano stent przeprowadzono na podstawie testów in vitro. Do badań wykorzystano implanty o różnicowym sposobie przygotowania ich powierzchni, a mianowicie [23, 24]:

- stenty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie,
- stenty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i spasywowanej,
- stenty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesionymi warstwami węgla.

Stenty zakładano na cewnik balonowy U-pass™ firmy Cordis-Johnson & Johnson, oceniacz łatwo ich montaż. Profil balonu z zamontowanym stentem oceniano, wprowadzając go do cewników prowadzących 8F, 7F i 6F. Następnie rozprężano stent w świetle fantomu tętnicy (przezroczysta poliuretanowa rurka o średnicy wewnętrznej 3,0 mm i grubości ścianki 1,0 mm). Po rozprężeniu implantów oceniano ich stopień i równomierność odkształcenia, stopień skrócenia, łatwość wycofywania balonu z obszaru implantacji oraz geometrię światła stentu po implantacji.

Wyniki badań

Wyniki badań metod elementów skończonych

Analizę numeryczną stentu wiecowego przeprowadzono metodą elementów skończonych za pomocą systemu COSMOS/MTM ver. 2.5, firmy Structural Research and Analysis Corp. w Santa Monica, California. Ze względu na główny cel obliczeń zastosowano sterowanie zagadnieniem przystosowanym do przemieszczenia w zła siatki w kierunku promieniowym. Zastosowano zmienny krok rozwinięcia zagadnienia:

$$\Delta u_r = (1 \times 10^{-8} \div 0,02) u_{r_{\max}}$$

Na każdym kroku zastosowano iterację metod Newtona-Raphsona.

W pierwszym etapie pracy określono pola naprężeń podczas rozprężania stentu na baloniku (maksymalne przemieszczenie $u_{r_{\max}} = 0,5 \Delta d = 0,865 \text{ mm}$) i podczas odciążenia oraz wyznaczono wartości naprężeń zastępczych wg hipotezy Hubera-Misesa w miejscach o największym wykształceniu stentu.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że dla stentu wykonanego z drutu o średnicy 0,12 mm wartość naprężeń zredukowanych jest równa $s_1 = 257 \text{ MPa}$, a dla stentu wykonanego z drutu o średnicy 0,16 mm wynosi $s_2 = 275 \text{ MPa}$. W obu przypadkach maksymalne wartości naprężeń występują po wewnętrznej stronie zagięcia poszczególnych segmentów stentu - RYS. 2. Deformację naczynia wiecowego będącego efektem rozprężania stentu na baloniku o średnicy 3 mm przedstawiono na RYS. 3.

lowing material data were assumed:

- Young's modulus $E = 200\,000 \text{ MPa}$,
- Poisson ratio $\nu = 0,33$,
- ultimate tensile strength $R_m = 470 \text{ MPa}$,
- yield point $R_e = 195 \text{ MPa}$,
- deformation $A_5 = 40\%$.

For the material data above the bi-linear characteristics of the elastic-plastic material with the isotropic strengthening was worked out.

The geometrical model of the coronary vessel with a thin-walled tube shape was developed within the framework of the project. The following form features were assumed for this model:

- inside diameter of the vessel $d = 2,90 \text{ mm}$,
- vessel wall thickness $g = 0,90 \text{ mm}$.

The coronary vessel model length was assumed to be the length of the stent increased by its triple pitch on both ends. Young's modulus $E = 0,75 \times 10^7 \text{ Pa}$ and Poisson ratio $\nu = 0,4$ were used for calculations [22].

Determination of boundary conditions appropriate for describing phenomena in the real object was essential for carrying out the calculations. The following assumptions were set:

- stent's inner surface is loaded uniformly during its expansion,
- friction forces during balloon expansion result in stent's diameter change due to wire deflection and not because of unwinding the coiled stent,
- stent's diameter change during expansion from d_{4F} to d_3 (balloon's diameter after expansion) was preliminarily assumed

$$\Delta d = d_3 - d_{4F} = 3,0 \text{ mm} - 1,27 \text{ mm} = 1,73 \text{ mm}$$
- the degrees of freedom were restricted in the way reflecting the real object's deformation.

In vitro tests

The verification of selected mechanical properties of the steel was carried out on the basis of in vitro tests. Implants of diverse surface were selected, namely:

- stents of electropolished surface,
- stents of electropolished and passivated surface,
- stents of electropolished, passivated and carbon coated surface.

Stents were put on the balloon catheter (U-pass™, Cordis-Johnson & Johnson Company). The ease of the assembly was evaluated. The balloon with the stent was evaluated by introducing it into guide catheters 8F, 7F and 6F. Then the stent was expanded in an artificial artery (polyurethane tube of internal diameter equal to 3,0 mm and the wall thickness equal to 1,0 mm). The degree and uniformity of deformation, the degree of shortening, the ease of balloon removal and the stent geometry were evaluated after the expansion.

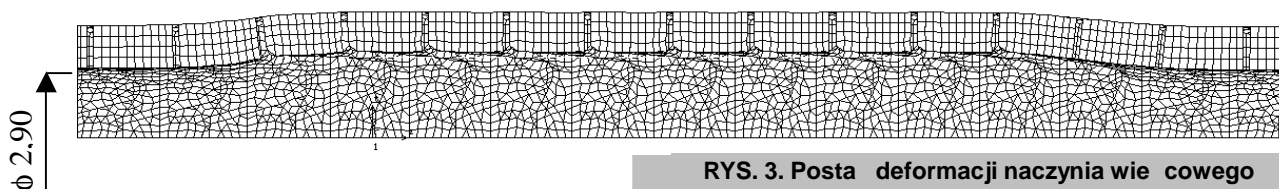
Results

Finite element method results

The numerical analysis of the coronary stent was carried out using the COSMOS/MTM system ver. 2.5 of Structural Research and Analysis Corp. in Santa Monica, California, USA. Due to the main goal of the calculations, the control of the incremental mesh node displacement in the radial direction was used. The variable problem solution step was used in which step iterations carried out with the Newton-Raphson method were used:

$$\Delta u_r = (1 \times 10^{-8} \div 0,02) u_{r_{\max}}$$

In the first stage of the project, stress and strain fields during stent expansion on the balloon ($u_{r_{\max}} = 0,5 \Delta d = 0,865$



RYS. 3. Postać deformacji naczynia wiecowego rozpręganego stentem na baloniku o średnicy 3 mm.

FIG. 3. Deformation form of the coronary vessel expanded with the stent on the balloon with the 3 mm diameter.

Opracowany w pracy model umożliwił również wyznaczenie charakterystyki stentu przedstawiającej zależność siły promieniowej F oddziałującej na jeden zwoj stentu w funkcji przemieszczenia promieniowego - RYS. 4. Wyznaczone charakterystyki obejmowały zarówno etap rozprężania stentu na baloniku, jak i odciążenia. Na podstawie wyznaczonych charakterystyk określono sztywność poszczególnych zwojów stentu odrębnie dla rozprężania balonikiem $k_{(+)}$ i zaciskania przez naczynie wiecowe $k_{(-)}$. Wyznaczone sztywności wynosiły odpowiednio $k_{(+)} = 0,2416$ N/mm i $k_{(-)} = 10,92$ N/mm dla stentu z drutu o średnicy 0,12 mm oraz $k_{(+)} = 0,4961$ N/mm i $k_{(-)} = 24,50$ N/mm dla stentu z drutu o średnicy 0,16 mm.

RYS. 4. Zależność siły promieniowej na jeden zwoj w funkcji przemieszczenia promieniowego dla stentu z drutu o średnicy 0,12 mm.

FIG. 4. Dependence of the radial force F falling to one pitch as a function of radial displacement u_r for stent from wire with diameter of 0,12 mm.

Wyniki badań in vitro

Użyte do testów in vitro implanty łatwo dało się zakładać ręcznie na standardowe balony do angioplastyki. Proces zakładania stentów był typowy i przebiegał podobnie, jak w przypadku innych implantów montowanych na balonie. Umocowanie stentów na balonie było pewne. Dało się jednak stwierdzić nieco większą sprężystość stentów o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z

mm) and during unloading were determined, and also the equivalent stresses were evaluated according to Huber-Mises hypothesis in locations with the largest stent effort.

The analysis of the obtained results indicates that for the stent made from wire with the diameter of 0.12 mm the reduced stresses' value is equal to $\sigma_1 = 257$ MPa, and for the stent made from wire with the diameter of 0,16 mm this value is $\sigma_2 = 275$ MPa. In both cases the maximum stress values occur at the inner side of bends of particular stents - FIG. 2. The deformation of the coronary vessel resulting from the expansion of the stent on the catheter of 3 mm diameter was presented in FIG. 3.

Numer stentu Number of a stent	Długość stentu na balonie Length of a stent on a balloon l_0 , mm	Długość stentu po rozprężeniu Length of a stent after expansion l_1 , mm	Skrócenie bezwzględne Absolute shortening Δl , mm	Skrócenie względne Relative shortening $\Delta l/l_0 \cdot 100$, %
Stenty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie Electropolished stents				
1	16	15,2	0,8	5
2	15,1	14,5	0,6	4
3	14,9	14,2	0,7	5
4	14,8	13,9	0,9	6
5	15,8	14,6	1,2	8
wart. r. average	15,32	14,48	0,84	5,47
Stenty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i spasywowanej Electropolished and passivated stents				
1	16,1	15,4	0,7	4
2	15,6	14,9	0,7	4
3	14,8	14,1	0,7	5
4	15,1	14,6	0,5	3
5	15,0	14,0	1	7
wart. r. average	15,3	14,4	0,8	5,4
Stenty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z warstwą węgla Electropolished and passivated stents with carbon coating				
1	16,2	15,2	1	6
2	15	14,4	0,6	4
3	14,7	14,0	0,7	5
4	14,9	14,0	0,9	6
5	15,5	14,6	0,9	6
wart. r. average	15,3	14,4	0,8	5,4

TABELA 1. Wyniki badań in vitro.
TABLE 1. Results of the in vitro tests.

naniesion warstw w glow .

Balon z zało onym prawidłowo stentem przesuwal si swobodnie w cewniku prowadz cym 8F i 7F. W cewniku prowadz cym 6F cewnik z balonem przesuwal si z wyczuwalnym oporem, jednak e stent nie ulegał przemieszczeniu na balonie.

Proces implantacji stentów prowadzono w poliuretany m fantomie t tniczy. Zwi kszczenie ci nienia z szybko ci tak , jak w czasie zabiegu klinicznego powodowało rozpr anie si stentu pocz wszy od obu biegunów stentu do ródka jego długo ci. Pełne rozpr anie stentu na balonie nast powalo ju przy ci nieniu 6 bar. Zastosowanie takiego ci nienia jako ostatecznego wi zało si jednak e z dłu szym czasem rozpr ania (2-3 sekundy). Zastosowanie ci nienia 8 bar, 10 bar i 12 bar powodowało rozpr anie si stenów w czasie ok. 1,0 sekundy. Oceniany makroskopowo przez cian fantomu kształt splotów stentu po jego rozpr eniu wykazywał niewielki stopie nierównomierno ci w odniesieniu do odległo ci liniowej mi dzy poszczególnymi, powtarzaj cymi si spiralnymi segmentami w kierunku osiowym. Pomiar długo ci stentów przed i po ich rozpr eniu na balonie o rednicy 3,0 mm ci nieniem 8 bar przedstawiono w TABELI 1.

Po rozpr eniu balonu aplikowano podci nienie w celu jego opró nienia. Cewnik balonowy w ka dym przypadku dawalo si swobodnie wycofa z fantomu bez wyczuwalnego oporu i widocznego zahaczania powłok balonu o segmenty stentu.

W makroskopowej ocenie przez przeziernie cianki fantomu naczynia stwierdzono po implantacji nierówne odległo ci mi dzy poszczególnymi segmentami stentu na jego długiej osi. Nie były one jednak wi ksze ni połowa odległo ci mi dzy nimi w stencie przed zało eniem na balon. Ponadto stwierdzono bardzo dobr apozycj stentu do ciany fantomu na całym jego obwodzie wewn trznym, wzdu całej długo ci stentu. Wewn trzne wiatło stentowanego obszaru miało wygl d okr gu i nie nosiło cech deformacji.

Podsumowanie

W pracy została zaproponowana metodologia modelowania układu stent-naczynie wie cowe, któr mo na wykorzysty równie do modelowania innych postaci stentów. W opracowanym modelu zało ono warunki brzegowe, które odwzorowuj zjawiska zachodz ce w obiekcie rzeczywistym w fazie implantowania. Uzyskane z rozwa a modelowych informacje s bardzo u yteczne do optymalizacji cech geometrycznych i materiałowych stentów, a jednocze nie mo na na ich podstawie prognozowa stabilno cech u ytkowych stentów. Przeprowadzona analiza biomechaniczna stanowiła baz do rozwa a nad doborom cech mechanicznych biomateriału metalowego.

Opracowany w pracy model układu stent - naczynie wie cowe, ze wzgl du na zło ono zagadnienia, jest modelem o uproszczonych zało eniach. Uproszczenia dotycz mi dzy innymi zagadnie zwi zanych z modelowaniem kształtu naczynia wie cowego, które w rzeczywisto ci nie stanowi prostoliniowego odcinka cienko ciennej rury. Ponadto w opracowanym modelu nie uwzgl dniono zmienności geometrii naczynia wie cowego zwi zanej z poszczególnymi fazami pracy mi nia sercowego.

Pomimo zastosowanych uproszcze wyniki przeprowadzonych oblicze dostarczaj wiele cennych informacji. Wyznaczone rozkłady napr e poszczególnych elementów zamodelowanego układu mog stanowi podstaw do optymalizacji cech geometrycznych, jak i własno ci mechanicznych tworzywa metalicznego, z którego wykonany zostal stent. Wyst puj ce napr enia w elementach rozpr -

The developed model also made possible the evaluation of the stent characteristics, presenting the dependence of the radial force F upon one stent coil as a function of radial displacement - FIG. 4. The characteristics obtained includes both the stent expansion on the balloon stage as well as its unloading. The stiffness of one stent coil was evaluated based on the characteristics obtained in the project, separately for expansion with the balloon $k(+)$ and for tightening by the coronary vessel $k(-)$. The determined stiffness values were $k_{(+)} = 0.2416$ N/mm and $k_{(-)} = 10.92$ N/mm respectively for the stent made from wire with the diameter of 0,12 mm and $k_{(+)} = 0.4961$ N/mm and $k_{(-)} = 24.50$ N/mm for the stent from wire with the diameter of 0.16 mm

Results of in vitro tests

Implants used in in vitro tests were put on standard balloons easily. The process of putting on the stent was similar to other processes where the balloon is used. The fixation of the stent was correct. But a slightly bigger stent elasticity was observed on the electropolished, passivated and carbon coated surface.

The balloon with the correctly fixed stent was easily guided into the 8F and 7F catheter. In the 6F guiding catheter the lower trackability of the balloon was observed. However no displacement of the stent was observed.

The implantation of the stent was carried out in the polyurethane phantom of an artery. The increase of the pressure (the same rate as while an operation) caused the expansion of the stent starting from its ends up to the middle part. The full expansion was obtained for the pressure of 6 bars. This value of pressure caused the increase of the expansion time (2-3 seconds). For pressures of 8, 10 and 12 bars the expansion time was about 1,0 second.

Measurements of the lengths of the stent before and after the expansion with the pressure of 8 bars (on the balloon' diameter of 3,0 mm) are presented in TABLE 1.

To deflate the balloon after the expansion a negative pressure was applied. In each case the catheter was easily removed from the phantom.

Macroscopic evaluation (through the phantom walls) showed unequal distances between individual segments of the stent along the main axis. But these distances were not bigger than the half-distance between segments in non-expanded stent. Moreover, a good adjacency of the stent to the phantom wall was observed. The inner geometry of the stented region was circular. No deformation was observed.

Summary

The paper presents the modeling methodology of the stent - coronary vessel system. This methodology can be applied in modeling of other stent forms. Applied boundary conditions reflect phenomena in the real object while implantation. The obtained data are very useful for optimization of stent geometrical and material features. At the same time the stability of stent application features can be forecasted. The biomechanical analysis was the basis for selection of mechanical properties of the metallic biomaterial. Because of the complexity of the issue the designed model of the stent - coronary vessel system is simplified. Simplifications concern the shape of the coronary vessel (in reality it is not a straight tube). Moreover the model doesn't take into consideration the geometry variation of the coronary vessel connected with the work of the cardiac muscle.

Despite applying simplifications the obtained results provide useful data. Calculated stress maps of individual elements of the modeled system can be the basis for optimization of geo-metrical features as well as mechanical prop-

anego stentu powinny osiągać wartości większe od granicy plastyczności tworzywa, z którego jest wykonany implant. Stanowi to o skuteczności prowadzonego zabiegu wszczepienia stentu.

Przeprowadzone w pracy testy *in vitro* potwierdziły prawidłowo doboru cech geometrycznych stentu (rednica drutu - 0,12 mm) oraz własności mechanicznych stali Cr-Ni-Mo, z której został wykonany. Na podstawie przeprowadzonych badań symulujących proces implantacji, stwierdzono prawidłowość pozycji stentów do ciany fantomu na całej ich długości. Ponadto nie stwierdzono zasadniczego wpływu sposobu obróbki powierzchniowej stentów na ich stopie rozprężenia oraz skrócenia. Wydaje się zatem, że zastosowanie metod numerycznych i technik komputerowych do modelowania i analizowania zjawisk zachodzących w układzie sercowo-naczyniowym jest w pełni uzasadnione i ma perspektywiczne znaczenie.

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania Panu dr n.med. Krzysztofowi Wilczkowi za pomoc przy realizacji pracy.

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego nr 7 T08C 057 17 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J., Rzytko J., Ramotowski W., Granowski R.: Analiza stanu naprężenia w płytach do zespołu metod ZESPOL. *Inżynieria Materiałowa*, 6, 1994, s. 165-167.
- [2] Paszenda Z.: Wpływ struktury podłoża odlewniczego stopu Co-Cr-Mo na własności fizykochemiczne warstwy w głowie. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice, 1996.
- [3] Weinans H., Sumner D., Igloria R., Natarajan R.: Sensitivity of periprosthetic stress-shielding to load and the bone density-modulus relationship in subject-specific finite element models. *Journal of Biomechanics*, 33, 2000, 809-817.
- [4] Kaczmarek M.: Dobór cech użytkowych elementów płytkowego systemu stabilizacyjno-manipulacyjnego do osteosyntezy. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice, 2001.
- [5] Ziembowicz A.: Zastosowanie implantów ze stali Cr-Ni-Mo z warstwami pasywno-włógowymi do osteosyntezy płytkowej kości uchwytu. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice, 2002.
- [6] Chrzanowski W.: Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice, 2001.
- [7] Popko J., Szeparowicz P., Sajewicz E., Sidun J., Czuba A.: Biomechanical evaluation of two cervical spine stabilization systems. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 4, 1, 2002, 72-79.
- [8] Pezowicz C.: Experimental investigation of cervical spine fixators. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 3, 2, 2001, 3-13
- [9] Pozowski A., Bzdziński R., Cigała K.: Stress distribution in varus knee after operative correction of its mechanical axis. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 3, 2, 2001, 31-40.
- [10] Pezowicz C., Szotek S., Filipiak J., Bzdziński R., Jarmundowicz W., Szarek W.: Influence of stabilization on the stiffness characteristic changing of cervical spine - experimental investigation. *Proceedings of the 13th Conference of the European Society of Biomechanics ESB2002*, Acta of Bioengineering and Biomechanics, vol. 4, suppl. 1, 2002, p.88-89.
- [11] Stolk J., Verdonschot N., Huiskes R.: Stair climbing during daily patient activity substantially increases the risk of mechanical failure of cemented THA implants. *Proceedings of the 13th Conference of the European Society of Biomechanics ESB2002*, Acta of Bioengineering and Biomechanics, vol. 4, suppl. 1, 2002, p. 50-51.
- [12] Fabregues S., Baijens K., Rieu R., Bergeron P.: Hemodynamics of endovascular prostheses. *Journal of Biomechanics*, 31, 1998, 45-54.

erties of the metallic material the stents are made of. Stresses in the expanding stent should be greater than the yield point of the material. This determines the effectiveness of the stent implantation.

In vitro tests confirmed the correctness of the selection of geometrical features (wire diameter - 0,12 mm) and mechanical properties of the Cr-Ni-Mo steel. On the basis of the simulation of the stent implantation, the correct stent matching in the phantom wall was recorded. Moreover, no significant influence of the surface treatment on the expandability and shortening of the stent was observed. Thus, it seems that the use of numerical methods and computer techniques in modeling and analyzing phenomena in the cardiac-vascular system is fully justified.

Acknowledgements

I express my sincerely thanks to dr Krzysztof Wilczek for his help.

This work was supported by the research grant (No.7 T08C 057 17) from the State Committee for Scientific Research

References

- [13] Awrejcewicz J.: Stenty w chorobie niedokrwiennej serca - symulacje numeryczne. *Proceedings of the 4th Polish Scientific Conference "Biomechanics'99"*, Acta of Bioengineering and Biomechanics, 1, suppl. 1, 1999, 47-50.
- [14] Bertolotti C., Deplano V.: Three-dimensional numerical simulations of flow through a stenosed coronary bypass. *Journal of Biomechanics*, 33, 2000, 1011-1022.
- [15] Wentzel J., Whelan D., van der Giessen W., Serruys P. et al.: Coronary stent implantation changes 3-D vessel geometry and 3-D shear stress distribution. *Journal of Biomechanics*, 33, 2000, 1287-1295.
- [16] Dumoulin C., Cochelin B.: Mechanical behaviour modeling of balloon-expandable stents. *Journal of Biomechanics*, 33, 2000, 1461-1470.
- [17] Etave F., Finet G., Boivin M., Boyer J.: Mechanical properties of coronary stents determined by using finite element analysis. *Journal of Biomechanics*, 34, 2001, 1065-1075.
- [18] Weydahl E., Moore J.: Dynamic curvature strongly affects wall shear rates in a coronary artery bifurcation model. *Journal of Biomechanics*, 34, 2001, 1189-1196.
- [19] Long Q., Xu X., Ramnarine K., Hoskins P.: Numerical investigation of physiologically realistic pulsatile flow through arterial stenosis. *Journal of Biomechanics*, 34, 2001, 1229-1242.
- [20] Migliavacca F., Petri L., Colombo M., Auricchio F., Pietrabissa R.: Mechanical behaviour of coronary stents investigated through the finite element method. *Journal of Biomechanics*, 35, 2002, 803-811.
- [21] Chua S., Mac Donald B., Hashmi M.: Finite-element simulation of stent expansion. *Journal of Materials Processing Technology*, 120, 2002, 335-340.
- [22] Paszenda Z., Marciniak J., Bzdziński R., Rusiński E., Smolnicki T.: Biomechanical characteristics of the stent-coronary vessel system. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, vol. 4, 1, 2002, 81-89.
- [23] Paszenda Z., Duda B., Wilczek P.: Badania hemodynamiczne warstw pasywno-włógowych. Stosowanych do uszlachetnienia powierzchni stentów wiecowych. *Inżynieria Biomateriałów*, 26, 2003, s. 3-11.
- [24] Paszenda Z., Tylik-Held J., Nawrat Z.: Badania odporności korozyjnej stentów wiecowych z uwzględnieniem specyfiki układu naczyniowego wiecowych. *Inżynieria Biomateriałów*, 34, 2004, s. 26-33.

1 2 BADANIA PORÓWNAWCZE SKŁADU FAZOWEGO I SKŁADU CHEMICZNEGO PORCELAN STOMATOLO- GICZNYCH: NISKOTOPLI- WEJ VITA TITANKERAMIK ORAZ WYSOKOTOPLIWEJ VITA KERAMIK

H. MATRASZEK*, A. STOCH**, Cz. PALUSZKIEWICZ**, ***,
A. ADAMCZYK**, B. TRYBALSKA**

*KATEDRA PROTETYKI, INSTYTUT STOMATOLOGII, COLLEGIUM
MEDICUM UJ, 30-155 KRAKÓW, UL. MONTELUPICH 4.

**WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH,
30-059 KRAKÓW, AL. MICKIEWICZA 30.

*** RODOWISKOWE LABORATORIUM UNIWERSYTETU JAGIELLO -
SKIEGO, 30-060 KRAKÓW, UL. INGARDENA.

Streszczenie

Prezentowane wyniki analizy składu fazowego i chemicznego proszków stomatologicznej porcelany niskotopliwej Vita Titankeramik przeznaczonej dla tytanu i jego stopów oraz porcelany wysokotopliwej Vita Keramik przeznaczonej do licowania stomatologicznych aparatów protetycznych ze stopów kobaltowych. W badaniach zastosowano spektroskopię w podczerwieni (FTIR) i dyfrakcję rentgenowską (XRD) do analizy składu fazowego, mikroskopię skaningową (SEM) do obserwacji morfologii proszków oraz mikroanalizę rentgenowską (EDS) do jakościowej analizy pierwiastkowej proszków.

[Inżynieria Biomateriałów, 45, (2005), 12-16]

Wprowadzenie

Wykorzystywane w protetyce stomatologicznej aparaty protetyczne, wykonywane są z metali trwale pokrytych porcelaną. Z punktu widzenia mechaniki są to struktury metalowo-ceramiczne, w których metal oraz materiał ceramiczny zachowują swoje odrębne właściwości fizyczne i mechaniczne [1-3]. Konstruując aparaty protetyczne pod kątem względnie najlepsze dla pacjenta, bezustannie poszukuje się nowych rozwiązań i nowych materiałów o właściwościach biomedycznych podobnych do metali szlachetnych, ale mechanicznie je przewyższających a zarazem łatwiejszych w zastosowaniu [4-7]. Wymagania w zakresie biogodności oraz mechaniki najlepiej spełnia tytan i jego stopy [8-10]. W technice dentystycznej wykorzystywana jest alotropowa odmiana α -Ti. Najlepszym materiałem licującym metalowe konstrukcje protetyczne w stomatologii jest porcelana dentystyczna [11]. Temperatura topnienia α -Ti uwarunkowała termiczny obróbki nanoszenia powłok modyfikujących powierzchnię tytanu, oraz napalanie porcelany na poziomie poniżej 882,5°C. Vita Titankeramik o temperaturze topnienia (700-800°C) wykracza poza poziom temperatur przyjęty dotychczas dla porcelan niskotopliwych (860-1070°C).

COMPARATIVE STUDY OF PHASE AND CHEMICAL COMPOSITION OF LOW AND HIGH TEMPERATURE DENTAL PORCELAINS

H. MATRASZEK*, A. STOCH**, Cz. PALUSZKIEWICZ**, ***,
A. ADAMCZYK**, B. TRYBALSKA**

*CHAIR OF PROSTHETICS, INSTITUTE OF DENTISTRY, COLLEGIUM
MEDICUM UJ, 30-155 KRAKÓW, UL. MONTELUPICH 4, POLAND.

**DEPT. OF MAT'L'S ENG. AND CERAMICS, AGH-UST,
30-059 KRAKÓW, AL. MICKIEWICZA 30, POLAND.

***ENVIRONMENTAL LABORATORY, JAGIELLONIAN UNIVERSITY,
30-060 KRAKÓW, UL. INGARDENA, POLAND.

Abstract

This paper presents the results of structural and chemical analyses of low-temperature melting porcelain powders Vita Titankeramik applicable to titanium and its alloys, and high-temperature melting porcelain powders Vita Keramik applicable to facing of prosthetic devices made of cobalt alloys. The infrared spectroscopy (FTIR) and x-ray diffraction (XRD) were applied for phase analysis, scanning electron microscopy (SEM) for control of powders' morphology, and X-ray microanalysis (EDS) for qualitative chemical analysis of powders.

[Engineering of Biomaterials, 45, (2005), 12-16]

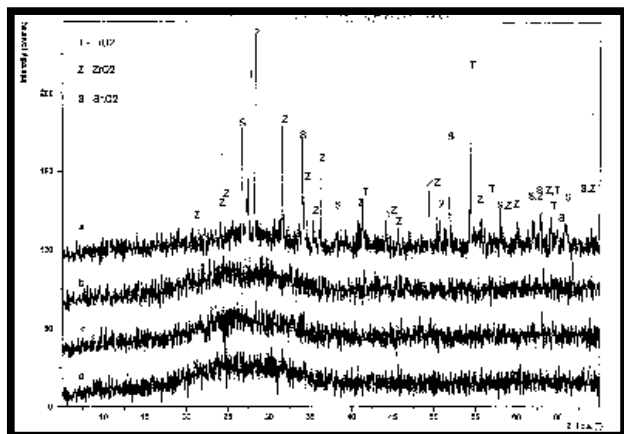
Introduction

Prosthetic devices applied in prosthodontia are made of metals coated with porcelain. From mechanical point of view these are metal-ceramic structures, where metals and ceramics maintain their specific physical and mechanical properties [1-3]. In building prosthetic devices the most convenient for a given patient, new solutions are being sought as well as new materials, with biomedical properties similar to those of noble metals, but better mechanically and easier in application [4-7]. Strict requirements relative to biocompatibility and mechanics are best met so far by titanium and its alloys [8-10]. Allotropic α -Ti is the variety the most often applied in dentistry. The best material used in dentistry for facing metal constructions is dental porcelain [11]. Melting temperature of α -Ti determines thermal processing of coatings modifying titanium's surface and firing of porcelain at the level below 882,5°C. Vita Titankeramik porcelain, with melting temperature 700-800°C, goes beyond the temperature range currently accepted for low-melting temperature porcelains (860-1070°C).

Aim of Work

The aim of the present work was the comparison of structural analyses and chemical compositions, as well as morphologies of powders in dental porcelain designated for facing prosthetic devices:

- made of titanium and its alloys with low-temperature melting porcelain Vita Titankeramik
- made of high-temperature melting porcelain for cobalt



RYS. 1. Dyfraktogramy proszków porcelany Vita Titankeramik.

FIG. 1. Diffraction patterns of Vita Titankeramik porcelain powders.

Cel bada

Celem bada było wykonanie analizy strukturalnej i analizy składu chemicznego, oraz morfologii zestawu proszków wchodzących w skład porcelany dentystycznej przeznaczonej do licowania aparatów protetycznych:

– z tytanu i jego stopów niskotopliwej porcelany, Vita Titankeramik

– wysokotopliwej porcelany dla stopów kobaltowych. Vita Keramik

Badane materiały są produkowane przez niemiecką firmę Vita Omega.

Materiały i metody bada

Materiały

– Porcelana Vita Titankeramik proszki; Opaque OP3, Opaque Dentine 3M2, Dentine 3M2 oraz Bonder Paste.

– Porcelana Vita Keramik proszki: Opaque 01N, Opaque Dentine, Opaque A3, Dentine, AKZ Glaze.

Metody bada

– Skład fazowy proszków badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na Dyfraktometrze Rentgenowskim FMP Seifert XRD 7 przy użyciu lampy Cu, w zakresie $3-70^\circ 2\theta$.

– Badania spektroskopowe w podczerwieni (FTIR) wykonano spektrometrem fourierowskim DIGILAB FTS 60V (Bio-Rad) metodą pastylek w KBr w zakresie średniej podczerwieni $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

– Badanie morfologii przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym Phillips XL 30 wyposażonym w mikroanalizator rentgenowski Link ISIS-EDS. Z jego pomocą wykonano jako ciow analiz chemiczn dwu rodzajów proszków. Badane proszki nanoszono na ta m przewodzą c i napyłano w glem grafitowym.

Wyniki bada

Badania proszków metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD

Analiza dyfraktogramów niskotopliwej porcelany (RYS.1) charakteryzujących się podniesieniem tła, oraz podobnymi kształtami wskazuje obecność amorficznej fazy krzemianowej i glinokrzemianowej i wykazuje, że proszki 3M2 Dentine,

alloys, Vita Keramik

Both materials are manufactured by German company Vita Omega.

Materials and methods

Materials

– Powders of Vita Titankeramik porcelaine; Opaque OP3, Opaque Dentine 3M2, Dentine 3M2, and Bonder Paste.

– Powders Vita Keramik: Opaque 01N, Opaque Dentine, Opaque A3, Dentine, AKZ Glaze.

Methods of investigation

– The phase composition of powders was examined by X-ray diffraction (XRD), using X-ray Diffractometre FMP Seifert XRD 7 with Cu lamps, within the range of $3-70^\circ 2\theta$.

– The infrared spectroscopic (FTIR) measurements were performed using the Fourier Spectrometre DIGILAB FTS 60V (Bio-Rad) applying the pallet method in KBr, within the medium infra-red range of $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

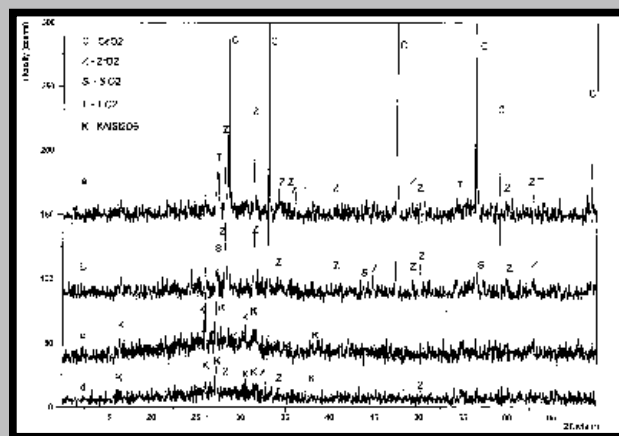
– The morphology was examined using scanning electron microscope Phillips XL 30 equipped with X-ray microanalyser Link ISIS-EDS. Qualitative chemical analyses were performed using this device for both types of powders. The examined powders were spread on conductive tape and graphite coated.

Results

X-ray diffraction (XRD) examination of powders

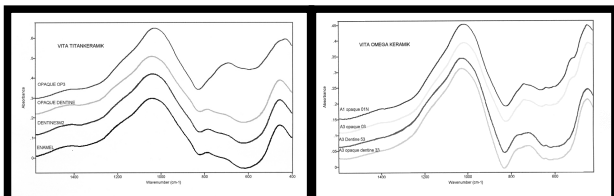
The analysis of diffraction patterns of low-temperature melting porcelaine (FIG.1), characterized by increased background and similar shapes, indicates the presence of amorphous silicate and aluminosilicate phase, and proves that powders 3M2 Dentine, Opaque Dentine and Bonder Paste do not contain crystalline phases. On the other hand the diffraction pattern of powder Opaque OP3 indicates, along with amorphous silicate and aluminosilicate phases (increased background), also crystalline components in form of oxides: titania and zirconia, plus small amounts of tin oxide. These oxides attribute coating properties to this porcelaine.

The analysis of two identical diffraction patterns of powders of low-temperature melting porcelaine (FIG.2) indicates crystalline phases in powders Opaque 01N and Opaque A-3, with identical oxides of cerium, zirconium, and some



RYS. 2. Dyfraktogramy proszków porcelany Vita Keramik.

FIG. 2. Diffraction patterns of Vita Keramik porcelain powders.



RYS. 3a, b. Zestawienie widm absorpcyjnych w podczerwieni (FTIR) dla proszków porcelany Vita Titankeramik (a) i proszków Vita Keramik (b). FIG. 3a, b. The IR absorption spectra (FTIR) of (a) Vita Titankeramik porcelain powders and (b) Vita Keramik powders.

Opaque Dentine, oraz Bonder Paste nie zawierają zdecydowanie faz krystalicznych. Natomiast dyfraktogram proszku Opaque OP3 obok amorficznej fazy krzemianowej i glinokrzemianowej (podniesione tło) wskazuje krystaliczne składniki w postaci tlenków tytanu, cyrkonu i niewielkich ilości tlenku cyny. Tlenki te nadają warstwie porcelany właściwość ciwości kryształowej.

Analiza dwóch identycznych dyfraktogramów proszków wysokotopliwej porcelany (RYS. 2) pokazuje krystaliczne fazy w proszkach Opaque 01N oraz Opaque A-3 z tymi samymi rodzajami tlenków ceru, cyrkonu i pewną ilość kwarcu w obydwu proszkach. W tych badaniach tło zostało wygaszone dla uwypuklenia małej obecności faz krystalicznych i dominującej fazy krzemianowej. Proszki Opaque Dentine i Dentine na dyfraktogramach XRD charakteryzują się głównie podniesionym tłem w zakresie $15-35^\circ 2\theta$, wskazując na obecność amorficznej fazy glinokrzemianowej. W proszku Dentine dają się zauważyć refleksy od ZrO_2 , TiO_2 .

Badania spektroskopowe FTIR proszków porcelany Vita Titankeramik i Vita Keramik

W widmach IR, dla poszczególnych proszków charakterystyczne pasma absorpcyjne w podczerwieni występują w obszarze $400-2000\text{ cm}^{-1}$. Przedstawione zestawienie widm ograniczone do tego zakresu czystości (RYS. 3a, b).

Najmocniejsze pasmo absorpcyjne w obszarze $1000-1029\text{ cm}^{-1}$ w widmach IR wszystkich badanych proszków pochodzi od rozciągających drgań mostkowych wiązania Si-O-Si pomiędzy tetraedrami krzemotlenowymi. Drugie intensywne pasmo IR, obecne w widmie wszystkich badanych proszków, lokuje się w obszarze $450-460\text{ cm}^{-1}$ i pochodzi od drgań zginających wiązania O-Si-O w tetraedrze krzemotlenowym. Obecność tych dwóch charakterystycznych pasm świadczy o dominacji fazy krzemianowej we wszystkich badanych proszkach. Rozmyte pasmo IR w obszarze $780-800\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiom zginającym wiązania O-Si-O w tetraedrze $[SiO_4]^{4-}$. Pasma to w badanych próbkach jest przesunięte do wartości $720-700\text{ cm}^{-1}$, na skutek oddziaływania kationów np. alkaliów, tytanu lub cyny. Pasma IR w zakresie $1400-1410\text{ cm}^{-1}$ mogą być związane z obecnością węgla, chociaż trudno wykluczyć również obecność azotanów. Duża szerokość połowkowa pasm absorpcyjnych wskazuje, iż poszczególne proszki stanowią fazy krzemianow lub glinokrzemianow w stanie niskokrystalicznym. Potwierdzają to badania strukturalne metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Badania morfologii i składu chemicznego proszków metodą mikroskopii skaningowej SEM i mikroanalizy rentgenowskiej EDS

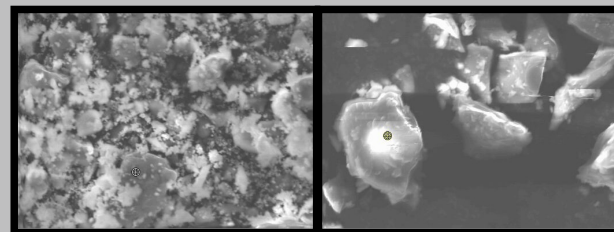
Analiza morfologii proszków Vita Titankeramik wykazała, iż Opaque OP3 zawiera ziarna dużej, o średnicy do $50-60\text{ }\mu\text{m}$, mniejsze o średnicy $15-20\text{ }\mu\text{m}$ oraz ziarna bardzo drobne. Opaque Dentine tworzy ziarna średnie i duże o nie-

znacznej ilości kwarcu w obu proszkach. W tych badaniach tło było blankowane, aby wyizolować małe ilości faz krystalicznych i dominację fazy siłkatowej. Proszki Opaque Dentine i Dentine są charakteryzowane na XRD dyfrakcyjnych wzorach przez zwiększone tło w zakresie $15-35^\circ 2\theta$, co wskazuje na obecność amorficznej aluminosilikatowej fazy. W wzorach dyfrakcyjnych proszku Dentine można obserwować linie od ZrO_2 i TiO_2 .

The FTIR spectroscopic examination of Vita Titankeramik and Vita Keramik porcelain powders

In IR spectra of analyzed powders, the characteristic absorption bands occur within the range of $400-2000\text{ cm}^{-1}$. The spectra presented here are limited to this frequency range (FIG. 3a, b). The strongest absorption band within the range of $1000-1029\text{ cm}^{-1}$ in IR spectra of all examined powders originates in tensile bridging vibrations of Si-O-Si bonds among the silicon-oxide tetrahedrons. Second most intensive IR band, present in the spectra of all examined powders, is located within the range of $450-460\text{ cm}^{-1}$ and originates in bending vibrations of bonds O-Si-O within the silicon oxide tetrahedron. The presence of these two characteristic bands proves the domination of silicate phase in all examined powders. Broadened IR band in $780-800\text{ cm}^{-1}$ range can be ascribed to bending vibrations of O-Si-O bonds in $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedron. This band is shifted in the examined samples up to the values of $720-700\text{ cm}^{-1}$, due to cation interactions, e.g. alkaline, titanium or tin. Bands within the IR range $1400-1410\text{ cm}^{-1}$ can be related to presence of carbonates, although presence of nitrates can not be excluded.

Large half-width of IR absorption bands indicates that these particular powders are made of poorly crystallized silicate or aluminosilicate phase. These results are confirmed by other structural investigations using the X-ray diffraction methods.



RYS.4. Morfologia SEM proszku Opaque 01N.

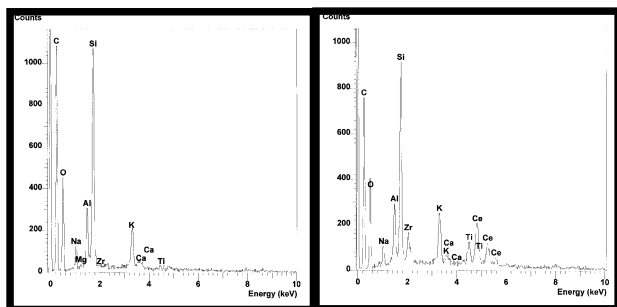
FIG.4. The SEM Morphology of Opaque 01N powder.

RYS.5. Morfologia SEM proszku Dentine Vita Keramik.

FIG.5. The SEM Morphology of Dentine Vita Keramik powder.

Examination of morphology and chemical composition of powders by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray microanalysis (EDS)

The analysis of morphology of Vita Titankeramik powders showed that Opaque OP3 contains large grains, of diameters of up to $50-60\text{ }\mu\text{m}$, also smaller grains, with diameters $15-20\text{ }\mu\text{m}$, and very fine grains. The Opaque Dentine powders are made of medium and large irregular grains in the range of $10-50\text{ }\mu\text{m}$. Large grains of up to a few dozens of micrometres contain also 3M2 Dentine. Bonder Paste consists of finer, mostly oval grains. The EDS microanalysis showed the same composition in all powders, with domination of silicon, aluminum, potassium, sodium. The Opaque OP3 additionally contains some titanium, and



RYS. 6. Mikroanaliza EDS proszku Dentine Vita Keramik.
FIG. 6. The EDS Microanalysis of Dentine Vita Keramik powder.

RYS. 7. Mikroanaliza EDS proszku Opaque 01N Vita Keramik.
FIG. 7. The EDS Microanalysis of Opaque 01N Vita Keramik powder.

regularnych kształtach od 10-50 mm. Duże ziarna o średnicy do kilkudziesięciu mikrometrów posiada też 3M2 Dentine. Bonder Paste składa się z ziaren drobniejszych o kształtach owalnych. Mikroanaliza EDS pokazała, we wszystkich proszkach ten sam skład, z dominacją krzemu a następnie glinu, potasu, sodu. Opaque OP3 dodatkowo zawiera tytan a 3M2 Dentine miedź.

Analiza morfologii proszków Vita Keramik Opaque 01N i Opaque A3 (RYS. 4, 5) wykazała wielkość ziaren drobnych i bardzo drobnych. Proszki Dentine i Opaque Dentine zawierają natomiast ziarna duże, o nieregularnych kształtach.

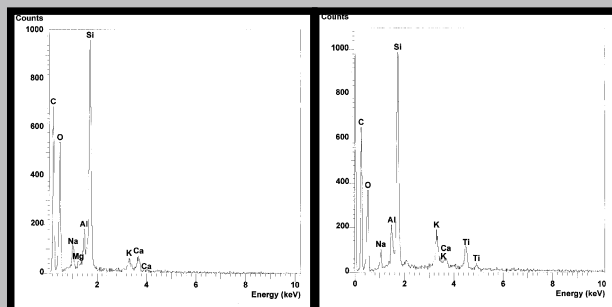
Mikroanaliza EDS wykonana przy powiększeniu 2000x wykazała podobieństwo w składzie pierwiastkowym Dentine i Opaque Dentine. Obydwa proszki zawierają krzem, glin, potas, sód, bardzo niewielkie ilości wapnia, oraz stwierdzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej faz leucytu (glinokrzemianu potasowo-sodowego). Opaque 01N i Opaque A3 wskazują bardzo zbliżony skład pierwiastkowy z największą ilością krzemu, potem glinu, potasu, cyrkonu, sodu, ceru i tytanu. Cer, tytan i cyrkon występują jako tlenki krystaliczne. Potwierdzają to wyniki badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej przedstawione na RYS. 2.

Podsumowanie

Porównawcza charakterystyka proszków wchodzących w skład niskotopliwej porcelany stomatologicznej pozwala na stwierdzenie, iż obydwa rodzaje porcelany bazują na krzemianach i glinokrzemianach potasowo-sodowych o niskiej krystaliczności. W porcelanie niskotopliwej jedynie Opaque OP3 zawiera krystaliczne, zmniejszające dodatki tlenków cyrkonu, tytanu i cyny. Natomiast porcelana wysokotopliwa w Opaque 01N i Opaque A3 zawiera krystaliczne domieszki tlenków cyrkonu, tytanu i ceru. Słabo tlenki zmniejszające, nadające tym warstwom porcelany nieprzezierność (warstwy kryjące metal). Podczas obserwacji zglądów poprzecznych można obserwować w drówkach jonów w poprzek granicy fazowej i wnioskować o charakterze wiązania powłoki ceramicznej z metalicznym podłożem. Przeprowadzone badania składu fazowego i pierwiastkowego obydwu rodzajów porcelany pozwalają ułatwić zrozumienie reakcji przebiegających na granicy faz metal-porcelana podczas napalania porcelany na metalowe konstrukcje stomatologicznych aparatów protetycznych.

Podziękowania

Autorzy wyrażają wdzięczność Komitetowi Badań Naukowych za finansowanie tego tematu przez Grant Nr 4 T08A 045 23



RYS. 8. Mikroanaliza EDS Bonder Paste Vita Titankeramik.
FIG. 8. The EDS Microanalysis of Bonder Paste Vita Titankeramik powder.

RYS. 9. Mikroanaliza EDS proszku Opaque OP3 Vita Titankeramik.
FIG. 9. The EDS Microanalysis of Opaque OP3 Vita Titankeramik powder.

3M2 Dentine contains copper.

The EDS microanalysis performed at the magnification of 2000x showed similarities of elemental composition of Dentine and Opaque Dentine powders. They both contain silicon, aluminum, potassium, sodium, small amounts of calcium, and confirmed by the X-ray diffraction method phase of leucite (potassium-sodium aluminosilicate). Opaque 01N and Opaque A3 show very similar elemental composition with highest content of silicon, then aluminum, potassium, zirconium, sodium, cerium and titanium. Cerium, titanium and zirconium exist in form of crystalline oxides. These results are confirmed by results obtained with use of X-ray diffraction analysis shown in FIG. 2.

Summary

The comparative characterization of powders constituting dental porcelains with low and high melting points allows to conclude that both porcelains are based on silicates and aluminosilicates of sodium and potassium with low crystallinity. In low-melting porcelaine type only Opaque OP3 contains crystallized oxide opacifiers, mainly zirconium, titanium and tin.

Among the high melting porcelaines the Opaque 01N and Opaque A3 contain the crystalline additives of oxides of zirconium, titanium and cerium. These are opacifying oxides, giving non-transparency to these porcelaine layers (metal coating layers). Observations of polished cross-sections indicate the ion migration across the interphase, and allow to draw conclusions regarding the character of bond between the ceramic layer and metal substrate. Examination of phase and elemental compositions of both porcelains facilitate the understanding of reactions taking place at the metal-porcelain interphase during hot-stuffing of porcelaine coatings on metal constructions of dental prosthetic devices.

Acknowledgements

The Authors wish to express their thanks to Scientific Research Committee (KBN) for financing this research work with Grant Nr 4 T08A 045 23

- [1] Majewski S.: Podstawy protetyki w praktyce lekarskiej i technice dentystycznej. Wydawnictwo Stomatologiczne SZS-W w Krakowie. Kraków 2000.
- [2] Majewski S.: Propedeutyka klinicznej i laboratoryjnej protetyki stomatologicznej. Wydawnictwo Medyczne Sanmedica. Warszawa 1997.
- [3] Yamamoto M.: Podstawowa technika budowania warstw porcelany na metalu. Wydawnictwo Quintesencja, 1999.
- [4] Matraszek H. Badanie twardości powłok kompozytowych na podłożach tytanowych. Ogólnopolska XIX konferencja naukowo-szkoleniowa sekcji protetyki PTS. Jastrzębia Góra 12-14. X. 2001.
- [5] Stoch A.: Ceramiczne powłoki ochronne nanoszone metodą zol-gelel i metodą elektroforezy. Materiały IV Krajowej Konferencji Korozyjnej "Korozja '93", Warszawa 1993.

POROWATE SPIEKI BIOAKTYWNE

R. SINDUT*, M. Ł. CZKA*, K. CHOLEWA-KOWALSKA*,
J. NAJMAN**, J. SZYMOŃSKA***

*AGH- WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KATEDRA TECHNOLOGII SZKŁA I POWŁOK AMORFICZNYCH, KRAKÓW.

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA,

WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ, KRAKÓW.

***AKADEMIA ROLNICZA, WYDZIAŁ ROLNICZO-EKONOMICZNY, KATEDRA CHEMII, KRAKÓW

Streszczenie

Otrzymano porowate spieki bioaktywne z układu $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ o czterech różnych składach chemicznych, charakteryzujących się odmiennym stosunkiem molowym CaO do SiO_2 (S2, II, I, A2). Przy wytwarzaniu spieków wykorzystano metodę osadzania masy lejnej na podłożu organicznym. Proszki wyjściowe wytworzono na drodze syntezy zol-gelel z następujących związków chemicznych: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Zmielony proszek mieszano z różnymi dodatkami celem otrzymania masy lejnej o odpowiedniej konsystencji. Ostatecznie wybrano jako dodatki - skrobi (50% wag.) i metylceluloz (2% wag.). Jako podłoże organiczne zastosowano gąbkę polimerową. Gąbkę polimerową nasączano masą lejną i poddawano procesowi suszenia. Następnie przeprowadzono obróbkę termiczną mającą na celu wypalenie podłoża organicznego i spieczenie materiału. Maksymalna temperatura spiekania wynosiła 1250°C . Dobierając odpowiednio warunki spiekania uzyskano, w rezultacie tego procesu, trwałe materiały o wysokiej porowatości sięgającej nawet 77%. Struktura porowata charakteryzowała się przy tym przewagą drobnych makroporów o zbliżonych rozmiarach, równomiernie rozłożonych w materiale. Dla otrzymanych podanym sposobem spieków przeprowadzono badania składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz test bioaktywności *in vitro* w symulowanym osoczu (SBF). Stwierdzono, że wytworzone spieki to tworzywa szkło-krystaliczne, w których obok fazy szklistej obecne są fazy krzemianowe, a w spieku A2 o

- [6] Stoch A., Matraszek H., Długo E., Cz. Paluszkiwicz: "Silica sol-gel sublayers in the titanium-alloy-ceramic joints on dental devices." International Conference on Sol-Gel Materials' 03. 15-20 June 2003 Szklarska Poręba, Poland.
- [7] Matraszek H., Stoch A., Paluszkiwicz Cz., A. Brojek, E. Długo: Zastosowanie metody zol-gelel w praktyce dentystycznej. Inżynieria Biomateriałów 2002 nr 23, 24, 25. 72. (72-74). 2.
- [8] Majewski S.: Protetyka stałych uzupełnień z białych. Wydawnictwo SZS-W. Kraków 1998.
- [9] Kupper H. Czysty tytan jako alternatywny materiał w protetyce stomatologicznej. Quintessence, 1994, 7.
- [10] Romanowicz M., Janicki M.: Tytan - zastosowanie w protetyce, nowe możliwości przy wykonywaniu stałych i ruchomych uzupełnień protetycznych, Stomatologia Współczesna, 1998.
- [11] Majewski S.: Wprowadzenie do klinicznej i laboratoryjnej protetyki stomatologicznej. Wydawnictwo AM, Kraków 1991.

POROUS BIOACTIVE SINTERS

R. SINDUT*, M. Ł. CZKA*, K. CHOLEWA-KOWALSKA*,
J. NAJMAN**, J. SZYMOŃSKA***

*AGH-UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FAC. OF MAT. SCI. AND CERAMICS, DEPT. OF GLASS TECHNOLOGY AND AMORPHOUS COATING, KRAKOW, POLAND

**CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FAC. OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY, KRAKOW, POLAND

***AGRICULTURAL UNIVERSITY OF CRACOW, FAC. OF AGRICULTURE AND ECONOMY, DEPT. OF CHEMISTRY, KRAKOW, POLAND

Abstract

There have been obtained porous bioactive sinters from the system $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$, of four various chemical compositions, characterized by different molar ratio of CaO to SiO_2 (S2, II, I, A2). The method of deposition of the casting slip on an organic substrate was used. The starting powders were obtained by sol-gel synthesis from the following chemical compounds: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ground powder was mixed with various additions to obtain the casting slip of appropriate consistence. The selected additions to obtain the casting slip of appropriate consistence. The selected additions were: starch (50 wt %) and methyl cellulose (2 wt %). Polymeric sponge was used as the organic substrate. The sponge was saturated with the casting slip and subjected to the process of drying and afterwards to thermal treatment with the aim of burning-out the organic substrate and sintering of the material. The maximal sintering temperature was 1250°C . By selecting appropriate conditions of sintering, as a result of this process, a durable material of high porosity up to 77% was obtained. Its porous structure was characterized by a prevailing number of small micropores of similar dimensions, uniformly distributed in the material. Sinters obtained by the above method were subjected to investigations of their phase composition by the X-ray diffraction method and to a test of bioactivity *in vitro* in simulated body fluid (SBF). It has been found that the produced sinters represent glass-ceramic materials in which, beside the glassy phase, the sili-

najwyższej koncentracji wapnia - również fosforan wapnia (apatyt). Test w SBF wykazał, że po siedmiu dniach kontaktu z symulowanym osoczem powierzchniowa krystalizacja hydroksyapatytu, wskazująca na bioaktywne właściwości materiału, występuje jedynie w przypadku spieku o najwyższej koncentracji wapnia (A2). W przypadku pozostałych spieków zaobserwowano zmiany morfologii powierzchni, jednak bez wyraźnych zmian w składzie chemicznym warstwy powierzchniowej.

[Inżynieria Biomateriałów, 45, (2005), 16-23]

Wprowadzenie

Ceramiczne materiały bioaktywne bazują na układzie $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. [1,2] Mogą to być zarówno szkła jak i tworzywa szklano-krystaliczne z hydroksyapatytem i wollastonitem jako głównymi fazami krystalicznymi. Powinny one z założenia spełniać następujące wymagania:

- być biogodne
- posiadać postać dogodną dla zastosowania klinicznego
- przyspieszać regenerację tkanki kostnej

Materiały te w kontakcie z płynami ustrojowymi formują na swojej powierzchni warstwę hydroksyapatytu, poprzez którą materiał zastosowany jako implant, trwale łączy się z kością w całym organizmie [3].

W ostatnich latach duże zainteresowanie wzbudza nowa generacja materiałów bioaktywnej o podwyższonej bioaktywności, rozumianej przede wszystkim jako zdolność stymulacji naturalnych tkanek do szybszej regeneracji [4, 5]. Do wytwarzania tego typu materiałów stosowana jest metoda chemiczna sol-gel, umożliwiającą wytworzenie biomateriałów o wysokim stopniu aktywności powierzchniowej zarówno pod względem chemicznym jak i biologicznym [6]. Metoda ta pozwala na wytworzenie biomateriałów w postaci proszków i granul, gęstych i porowatych spieków oraz cienkich powłok na bioinżynierskich podłożach. Jak dotychczas jednak brak pełnego rozeznania, w jaki sposób parametry materiałowe, takie jak stan powierzchni, struktura porowata, skład chemiczny i fazowy itp. wpływają na właściwości bioaktywne tego typu materiałów, co jednocześnie uniemożliwia przeprowadzenie w pełni kontrolowanego procesu ich wytwarzania.

Szczególnie mało informacji w literaturze światowej znaleźć można na temat bioaktywnych, porowatych spieków otrzymanych z proszków pochodzenia mineralnego, a właściwie ten typ materiałów wydaje się szczególnie interesujący dla chirurgii naprawczej i innych zastosowań. W przypadku takich materiałów, poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego proszków wyjściowych oraz warunków spiekania, istnieje możliwość wytworzenia implantów, zamocowanych się w tkance macierzystej zarówno na sposób biologiczny (przerastanie tkanek poprzez strukturę porowatą) jak i chemiczny (połączenie z tkanką macierzystą poprzez warstwę hydroksyapatytu, krystalizującą na powierzchni biomateriału).

Celem pracy było wytworzenie bioaktywnych spieków porowatych z proszków pochodzenia mineralnego o różnym składzie chemicznym oraz określenie ich składu fazowego i mikrostruktury. Starano się również wstępnie ocenić właściwości bioaktywne spieków na podstawie testu *in vitro* w symulowanym osoczu [6].

Materiały i metody

Skład chemiczny materiałów wyjściowych

Do badań wytypowano biomateriały z układu $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ o składach chemicznych podanych w TABELI 1.

cate phases are present, and in the A2 sinter, with the highest calcium concentration - also the calcium phosphate (apatite) is present. Test in SBF has shown that after seven days of contact with simulated body fluid the surface crystallization of hydroxyapatite which is the indication of the bioactive properties of the material, appears only in the case of a sinter with the highest calcium concentration (A2). In the case of the other sinters there have been observed changes in the morphology of the surface, however without any distinct changes in the chemical composition of the surface layer.

[Engineering of Biomaterials, 45, (2005), 16-23]

Introduction

Ceramic bioactive materials are based on the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [1,2].

These may be either glasses or glass ceramics with hydroxyapatite and wollastonite as the main crystal phases. It is assumed that they satisfy the following requirements:

- they are biocompatible,
- they have a form suitable for clinical application,
- they contribute to the regeneration of the osseous tissue.

These materials, unlike the bionutral ones, when in contact with the body fluids form on their surface a layer of hydroxyapatite, through which the material used as the implant, forms a permanent bond with the bone in a living organism [3].

In recent years a great interest has been aroused by the so-called new generation of bioactive materials with increased bioactivity, interpreted mainly as the ability to simulate live tissue to faster regeneration [4, 5]. To produce materials of this type, the chemical sol-gel method is used, which enables to obtain biomaterials of high degree of both chemical and biological surface activity [6]. This method allows to produce biomaterials in the form of powders, granules, dense and porous sinters as well as thin coatings on bionutral substrates. So far, however, it has not been fully recognized in what way the material parameters, such as the conditions of the surface, the porous structure, the chemical and the phase composition etc. influence the bioactive properties of this type of materials which as a consequence makes it impossible to carry out a fully controlled process of their production. There is little information in the world literature about bioactive, porous sinters obtained from gel-derived powders, and it is just this type of materials which appears to be especially interesting for plastic surgery and other applications. In case of such materials, through proper selection of the chemical composition of the starting powders and the sintering conditions, there exists the possibility to fabricate implants which become firmly fixed in the parent tissue both biologically (the tissue is intertwined by the porous structure) and chemically (joint with the parent tissue through a layer of hydroxyapatite, crystallizing on the surface of the biomaterial).

The aim of the authors was the production of bioactive porous sinters from gel-derived powders and of various chemical composition and accurate description of their microstructure. An attempt was also made at approximate estimation of the bioactive properties of the sinters on the basis of *in vitro* test in simulated body fluid.

Materials and methods

Chemical composition of the starting materials

For investigations there were selected biomaterials from the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ with the chemical compositions

	S2	II	I	A2
SiO ₂	80	72	64	40
CaO	16	24	30	54
P ₂ O ₅	4	4	6	6
CaO/SiO ₂	0,2	0,33	0,47	1,35

TABELA 1. Składy chemiczne materiałów wyjściowych [% mol].
TABLE 1. Chemical composition of the starting materials [mole %].

Taki wybór składów chemicznych pozwalał na uzyskanie materiałów o zróżnicowanym stosunku molowym składników, mających zasadniczy wpływ na właściwości bioaktywne, czyli CaO i SiO₂.

Preparatyka proszków

Proszki, stanowiące materiał wyjściowy do wytwarzania porowatych spieków, otrzymywano na drodze syntezy chemicznej zoli.

Do przygotowania roztworów wyjściowych użyto następujących odczynników:

- tetraetoksykrzemian (TEOS) Si(OC₂H₅)₄ (Fluka)
- trietanolan fosforu OP(OC₂H₅)₃ (Fluka)
- czterowodny azotan wapnia Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (Merck)
- alkohol etylowy (rozpuszczalnik) C₂H₅OH
- HCl (katalizator)

Uzyskane roztwory zostały pozostawione w warunkach otoczenia aż do zlewnienia, które nastąpiło w przedziale od dwóch do siedmiu dni, w zależności od rodzaju zastosowanych prekursorów odpowiednich tlenków. Zlewy były suszone w temperaturze otoczenia przez 2 tygodnie.

Wysuszone zlewy zostały poddane obróbce termicznej:

- Wieloetapowemu wygrzewaniu kolejno do temperatur: 200, 400, 600 i 800°C - zlewy A2
- Jednoetapowemu wygrzewaniu do temperatury 700°C i przetrzymaniu w tej temperaturze przez 20 godzin - zlewy S2, I, II.

Otrzymany materiał był mielony w młynie obrotowo-wibracyjnym do wielkości ziaren 2-4 μm. Wytworzone w ten sposób proszki posłużyły jako materiał wyjściowy do badania nad otrzymaniem porowatych spieków.

Otrzymywanie spieków

W celu otrzymania porowatych spieków zastosowano metodę dodatków wypalających oraz osadzania masy lejącej na podłożu organicznym. Zmielony proszek był mieszany z różnymi dodatkami (dekstryna, metylceluloza, skrobia) aż do uzyskania masy lejącej o właściwej konsystencji. W zastosowanej metodzie wykorzystano jako podłoże organiczne, głównie polimerowe (polymeric sponge method).

Schemat wytwarzania spieków z wykorzystaniem głównie polimerowej przedstawiono na RYS. 1.

Głównie polimerowe były nasączone masą lejącą i poddawane procesowi suszenia w temp. 70°C przez 1 godzinę. Następnie prowadzony był proces wypalania podłoża organicznego w temperaturze 700°C. Wielokrotne próby otrzymywania materiałów porowatych zastosowanymi metodami wykazały, że proces spiekania przebiegał najkorzystniej w przypadku wyjściowej mieszaniny o składzie: bioszkieło (A2, S2, I, II) + skrobia + metylceluloza. Przeprowadzono również eksperymenty z innymi dodatkami organicznymi (np. dekstryna), jak również z dodatkiem roztworu kwasu H₃PO₄. Próby te jednak doprowadzały do zniszczenia materiału podczas obróbki termicznej. Spiekanie było przeprowadzone

shown in TABLE 1. Such selection of the chemical compositions allowed to obtain materials of differentiated molar ratio of the components, which have essential influence on the bioactive properties, i.e. CaO and SiO₂.

Preparation of powders

Powders, which were the starting material for the production of porous sinters, were obtained by way of sol-gel chemical synthesis. The following reagents were used to prepare the starting solutions:

- Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) (Merck, Darmstadt, Germany),
- OP(OC₂H₅)₃ (Merck),
- Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (POCH) (Gliwice, Poland),
- ethanol was used as a solvent,
- hydrochloric acid (HCl) as a catalytic agent, and distilled water.

The obtained solutions were kept in ambient conditions until gelation which took place at the intervals from two to seven days, depending on the type of the applied precursors of the respective oxides. The gels were allowed to dry at ambient temperature for 2 weeks.

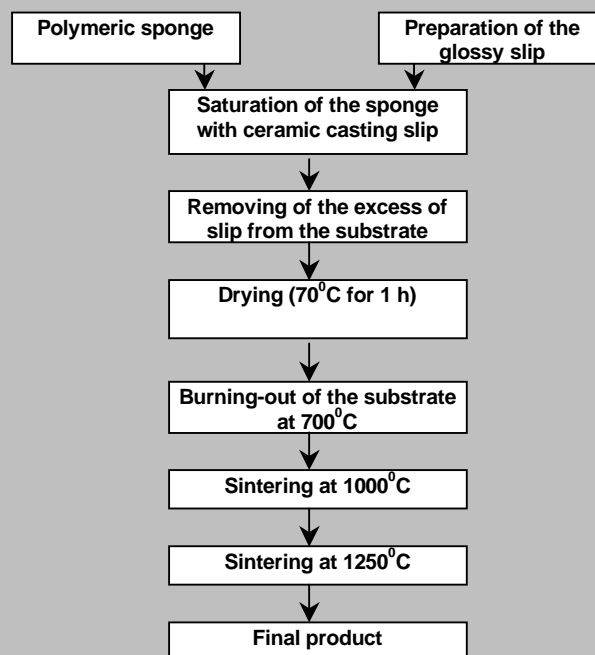
Dried gels were subjected to thermal treatment:

- multi-stage heating, successively up to the temperatures: 200, 400, 600 and 800°C - gel A2
- single-stage heating to the temperature 700°C and keeping at this temperature for 20 hours - gel S2, I, II.

The obtained material in the form of irregular, fine grains was ground in a rotating-vibrating mill until the grain fraction 2-4 mm was obtained. Powders obtained in this way were used as the starting material in the investigations of the method of producing porous sinters.

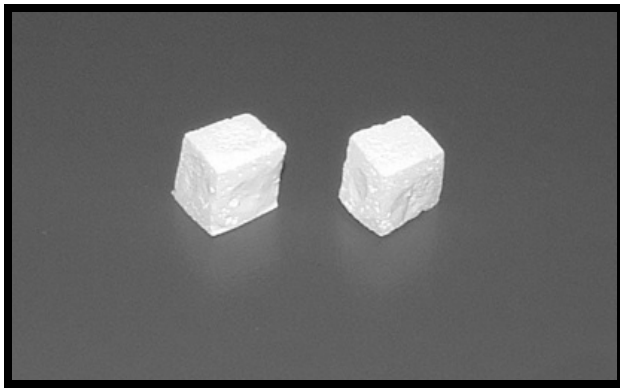
Obtaining of the sinters

To obtain the porous sinters a method of burning additions and deposition of the casting slip on a organic substrate was used. The ground powder was mixed with various additions (dextrin, methyl cellulose, starch) until the casting slip of appropriate consistence was obtained. In the applied method the polymeric sponge was used as a substrate (polymeric sponge method). The scheme of production of sinters using polymeric sponge is shown in FIG. 1.



RYS. 1. Schemat wytwarzania porowatych spieków.

FIG. 1. The scheme of production of sinters.



RYS. 2. Otrzymane materiały porowate.
FIG. 2. Photo of obtained sinters.

wieloetapowo w temperaturach 1000 i 1250°C. Temperatury te zostały dobrane eksperymentalnie na podstawie wstępnych badań, które wykazały, że obróbka termiczna w tych temperaturach pozwala otrzymać spieki o najwyższej trwałości mechanicznej. Stwierdzono ponadto, że dalsze poprawy parametrów mechanicznych spieków można uzyskać poprzez powtórne wypalanie materiału w temperaturach 1000 i 1200°C; wpływa to jednak na zmniejszenie porowatości spieków, co z punktu widzenia zastosowania medycznego może być niepożądane.

Porowate spieki, otrzymane opisanymi metodami, obrazują fotografie na RYS. 2.

Charakterystyka porowatych spieków

Dla przygotowanych w ten sposób materiałów przeprowadzono następujące obserwacje i badania:

- obserwacje SEM wraz z analizą EDAX spieku (JEOL 5400, Tokyo, Japan, LINK ISIS 300) (RYS. 3-4)
- pomiary gęstości helowej, pozornej oraz porowatości (GeoPyc 1360) (TAB. 2).
- określenie składu fazowego materiału przy pomocy dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej (dyfraktometr DRON-3, promieniowanie monochromatyczne CuK α o długości fali 1,5481 Å, w zakresie kątowym 2 θ od 150 do 700) (RYS.5)
- przeprowadzenie testu w symulowanym osoczu (SBF) obejmującego:
 - zbadanie zmian pH oraz zawartości jonów wapnia w roztworze SBF w okresie 7 dni; (RYS. 6)
 - ocena zmian zachodzących na powierzchni warstwy po kontakcie 7 dni z SBF (obserwacje SEM, analiza EDAX) (RYS. 7-8).

Wyniki

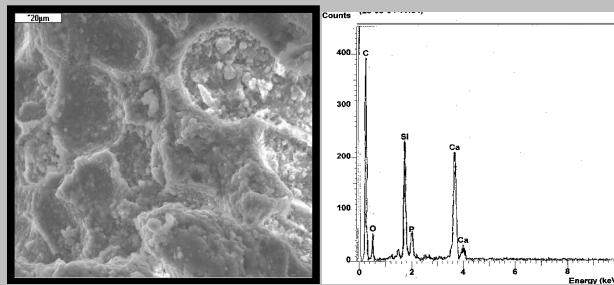
Charakterystyka otrzymanych spieków porowatych

Uzyskane materiały były mechanicznie trwałe, o dużej ilości otwartych porów.

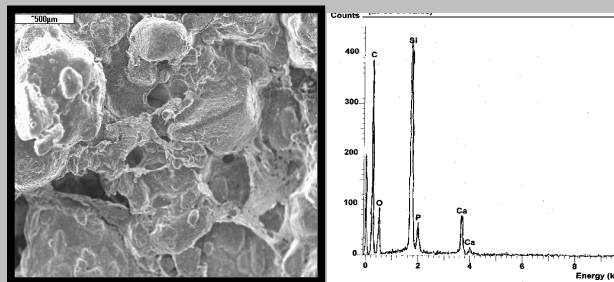
Z obserwacji w mikroskopie skaningowym wynikało, że najkorzystniejszą strukturą porowatą (drobne pory o zbliżonych rozmiarach, równomiernie rozłożone w materiale) posiadają spieki otrzymane z mieszaniny: bioszkló (A2, S2, I, II) + skrobia + metylceluloza, w wyniku wielostopniowej obróbki termicznej do maksymalnej temperatury 1250°C (RYS. 3-4). W innych przypadkach obserwowano gorszy rozkład i wielkość porów.

Gęstość helowa uzyskanych materiałów wahała się w zakresie od 2,6776-3,192 g/cm³ a porowatość całkowita wynosiła od 55,0 do 77,8 % (TAB. 2).

Badania dyfrakcyjne (RYS.5) spieków otrzymanych z proszku A2 wskazują na obecność faz krystalicznych: apa-



RYS. 3. Powierzchnia spieku otrzymanego z materiału A2 oraz analiza powierzchni EDAX.
FIG. 3. SEM and EDAX analysis of sinter produced from A2 powder.



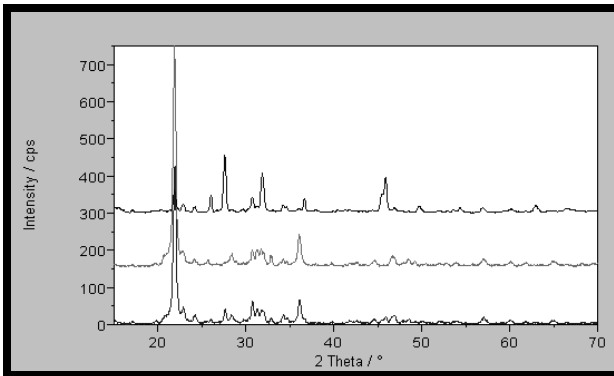
RYS. 4. Powierzchnia spieku otrzymanego z materiału S2 oraz analiza powierzchni EDAX.
FIG. 4. SEM and EDAX analysis of sinter produced from S2 powder.

Polymeric sponges were saturated with casting slip and subjected to the process of drying at the temperature 70°C for 1 hour. The next process was burning out the organic substrate at the temperature 700°C. Repeated tests of obtaining porous materials using this method have shown that the course of the interesting process was most successful in case when the composition of the starting solution was as follows: bioglass (A2, S2, I, II) + starch + of methyl cellulose. Sintering was realized in several stages, at the temperatures 1000°C and 1250°C. These temperatures have been selected experimentally on the basis of preliminary investigations which have shown that thermal treatment at these temperatures enables to obtain sinters of highest mechanical stability. Photos in FIG. 2 show the porous sinters obtained by the above described method.

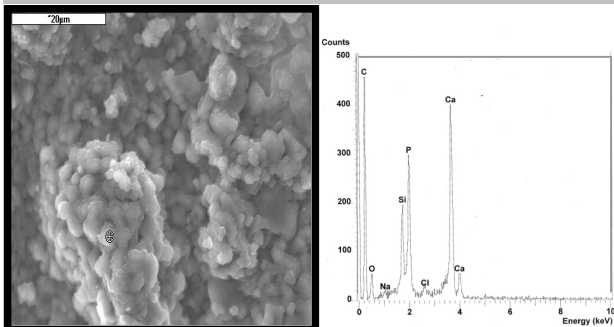
Characteristics of the porous sinters

The materials obtained by the above described method were subjected to the following observations and investigations:

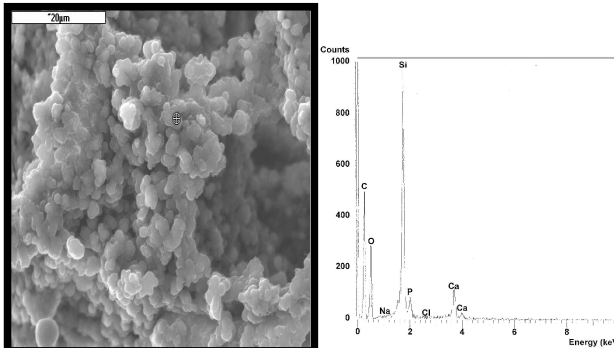
- SEM observations together with EDAX analysis of the sinter (JEOL 5400, Tokyo, Japan, LINK ISIS 300) (FIGs. 3-4),
- Measurements of helium density, of the apparent density and porosity (GeoPyc 1360) (TABLE 2)
- Determination of the phase composition by means of X-ray diffraction analysis (DRON-3 diffractometer, monochromatic irradiation CuK α with the wave length 1.5481 Å, in the angular range 2 θ from 150 to 700) (FIG. 5)
- Test for bioactivity in vitro in simulated body fluid (SBF), comprising:
 - Examination of pH changes and of the content of calcium ions in SBF solution after 7 days of contact with the examined biomaterial (FIG. 6)
 - Evaluation of changes occurring on the biomaterial surface after 7 days of contact with SBF (SEM observa-



RYS. 5. Dyfraktogramy materiałów spiekanych A2, S2, I.
FIG. 5. XRD patterns of the A2, S2, I sinters.



RYS. 7. Powierzchnia materiału A2 oraz analiza powierzchni EDAX po 7 dniach kontaktu z SBF.
FIG. 7. SEM and EDAX analysis of sinter produced from A2 powder after 7 days in SBF.



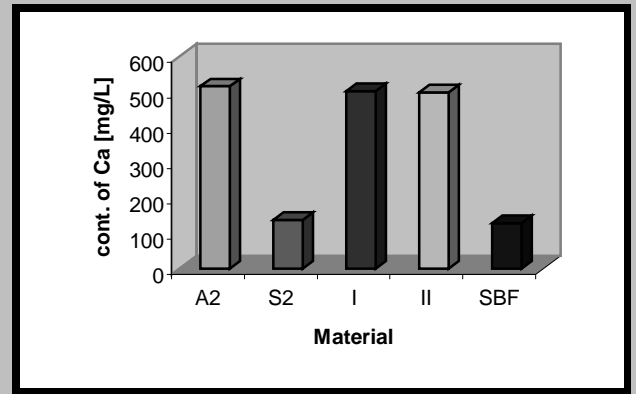
RYS. 8. Powierzchnia materiału S2 oraz analiza powierzchni EDAX po 7 dniach kontaktu z SBF.
FIG. 8. SEM and EDAX of sinter produced from S2 powder after 7 days in SBF.

tytu, CaSiO_3 oraz krystalitu. Skład fazowy spieków uzyskanych na bazie pozostałych bioszkieł jest zbliżony i dominującymi fazami krystalicznymi są krystalit i krzemian wapnia.

Test w SBF

Poddanie otrzymanych spieków pochodzenia celowego działaniu symulowanego osocza SBF wywołało pewne zmiany w składzie chemicznym osocza, jak również na powierzchni samych materiałów.

Zmiany w składzie SBF spowodowane były rozpuszczalnością materiału. Rozpuszczalność oceniano jedynie w



RYS. 6. Zmiany zawartości Ca w SBF po 7 dniach przetrzymywania w nim materiałów porowatych.
FIG. 6. Changes in Ca concentration in SBF after 7 days contact with materials.

		S2	II	I	A2
Helium density	$[\text{g}/\text{cm}^3]$	2,8975	2,8212	2,6776	3,5192
Apparent density	$[\text{g}/\text{cm}^3]$	1,3037	0,9403	0,8499	0,7800
Total volume of pores	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	0,4218	0,7089	0,8030	0,9978
Total porosity	[%]	55,0	66,7	68,3	77,8

TABELA 2. Gęstość i porowatość otrzymanych spieków.
TABLE 2. Density and porosity of the obtained sinters.

tytu, EDAX analysis) (FIG.7-8).

Results

Characteristics of the obtained porous sinters

The obtained materials were mechanically durable, with a great number of open pores. According to observations made in a scanning microscope the most advantageous porous structure (small pores of similar dimensions, distributed uniformly in the material) was demonstrated by sinters obtained from the following mixture: bioglass (A2, S2, I, II) + starch + of methyl cellulose, as a result of a multi-stage thermal treatment to the maximal temperature 1250°C (FIG. 3-4). In other cases a much less favourable distribution and size of the pores were observed.

Helium density of the obtained materials varied in the range from 2.6776 - 3.192 g/cm^3 , and the total porosity was from 55.0 to 77.8 % (TABLE 2).

X-ray diffraction analysis (FIG. 5) has revealed in the material produced from A2 powder the presence of such crystal phases as apatite, CaSiO_3 and crystoballite. In the case of a sinter obtained from S2 powder the crystallization of crystoballite and calcium silicate was observed. Diffraction patterns of the sinters II and I were similar to the diffraction of S2 material.

SBF test

Exposing of the obtained sinters to the action of simulated body fluid (SBF) for a period of seven days induced certain changes in the chemical composition of the solution as well as on the surface of these materials.

Changes in the SBF composition were due to the solubility of the material. This solubility was estimated only with

odniesieniu do zawartości wapnia w SBF oraz zmian pH (RYS. 6); w przypadku pozostałych składników nie zaobserwowano ich mierzalnej rozpuszczalności.

Spółród czterech badanych materiałów pochodzenia ełowego, jedynie w przypadku spieku S2, gdzie stosunek $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ był najniższy, nie występował znaczny ubytek wapnia z materiału po upływie 7 dni kontaktu z SBF, czego konsekwencją był mały wzrost koncentracji Ca w SBF. Nie uległo również znacznej zmianie pH SBF.

Zachowanie pozostałych spieków (S2, II, I) w roztworze symulowanego osocza było bardzo zbliżone. Rozpuszczalność wapnia z tych materiałów, mimo różnic w ich składzie chemicznym, była praktycznie bardzo podobna i prawie 4-krotnie wyższa niż w przypadku spieku S2. Znacząco również zmieniło się pH roztworu w kierunku środowiska bardziej zasadowego.

Obserwując powierzchnie badanych spieków w mikroskopie skaningowym po 7-dniowym kontakcie z SBF stwierdzono zmianę jej morfologii, polegającą na ujednoczeniu obrazu i wystąpieniu na powierzchni drobnych kulistych form (RYS. 7-8). Przeprowadzona analiza składu chemicznego EDAX wykazała jednak, że tylko w przypadku spieku A2 występują po kontakcie z SBF wyraźne zmiany chemizmu warstwy powierzchniowej polegające na wzroście koncentracji wapnia i fosforu (RYS. 7) i wskazujące tym samym na powierzchniową krystalizację fosforanów wapnia.

Dyskusja

Zastosowana metoda spiekania z wykorzystaniem osadzenia masy lelejnej na podłożu organicznym okazała się dobrym sposobem otrzymywania spieków o korzystnej, z punktu widzenia zastosowań medycznych (implanty), mikrostrukturze. Stosując jako dodatki skrobi oraz metylcelulozę uzyskano spieki charakteryzujące się porowatą i otwartą nawet do 77%, co stwarza korzystne warunki dla przetrwania implantu tkanki kostnej. Jednocześnie, badania mikrostruktury, przeprowadzone przy pomocy mikroskopu skaningowego wykazały, że wytworzone pory mają zbliżone rozmiary i są równomiernie rozłożone w całym materiale. Uzyskane spieki charakteryzowały się ponadto dobrą trwałością mechaniczną, nie wykazując tendencji do kruszenia się pod wpływem sił nacisku. Pod względem składu fazowego otrzymane materiały należy traktować jako tworzywa szkło-krystaliczne w których krystalizują fazy krzemianowe (krzemionka, krzemiany), a przy wyższych koncentracjach wapnia - również fosforany wapnia.

Oddzielnym problemem jest ocena otrzymanych spieków pod względem ich biogodności i bioaktywności. Materiały otrzymane zostały z proszków pochodzenia ełowego, które wcześniej zostały dokładnie przetestowane zarówno w warunkach *in vitro* jak i *in vivo* pod względem ich biogodności [6]. Można stwierdzić, że i spieki otrzymane z tych proszków charakteryzowały się dobrą biogodnością, jednak odpowiednie testy, w przypadku planowanych badań klinicznych, muszą być dla nich przeprowadzone.

Prowadząc badania nad otrzymaniem porowatych spieków z proszków pochodzenia ełowego oczekiwano, że spieki te, podobnie jak proszki, będą wykazywać właściwości bioaktywne, których skutkiem może być:

- łagodzenie się z tkanki macierzystej poprzez warstwę hydroksyapatytu krystalizującą na powierzchni biomateriału;
- pobudzenie naturalnych tkanek do szybszej regeneracji.

Potwierdzenie takich działań można uzyskać jedynie w wyniku odpowiednich testów *in vivo*, natomiast wstępne oceny bioaktywności właściwości spieków daje test *in vitro* w symulowanym osoczu SBF; test ten pozwala ocenić, czy w wyniku kontaktu z symulowanym osoczem na powierzch-

reference to calcium content in SBF and pH changes (FIG. 6). In the case of the other components any measurable solubility has not been noticed.

From among the four examined gel-derived materials only in the case of S2 sinter, in which the $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ratio was the lowest, any marked loss of calcium in the material after 7 days long contact with SBF did not occur, the consequence of which was a small increase in Ca concentration in SBF. Any significant change in pH of SBF was not recorded either.

The behaviors of the other sinters (S2, II, I) in SBF solution was much alike. Solubility of calcium from these materials, in spite of differences in their chemical composition, was in practice very similar and almost four times higher than in the case of S2 sinter. The value of pH of the solution was also significantly changed towards a more basic environment.

When observing the surface of the examined sinters in a scanning microscope after seven days long contact with SBF a change in its morphology could be noticed which consisted in the unification of the image and the occurrence of small spherical forms on the surface (FIGs.7-8). The performed EDAX analysis of the chemical composition, however, has shown that only in the case of A2 sinter, after contact with SBF, there appear distinct changes in the chemism of the surface layer consisting in increased concentration of calcium and phosphorus (FIG. 7) and thereby indicating surface crystallization of calcium phosphates.

Discussion

The applied method of sintering with the application of the deposition on the casting slip on organic substrate has proved to be a good method of obtaining sinters with a favorable microstructure from the point of view of medical application (implants). When using as additions starch and methyl cellulose the authors obtained sinters characterized by open porosity reaching up to 77% which creates favorable conditions for the osseous tissue to grow inside the implant. At the same time, examination on the microstructure using a scanning microscope has shown that the newly formed pores have similar dimensions and are uniformly distributed in the whole material. The obtained sinters were characterized also by good mechanical durability, without showing a tendency to crush under the load of pressure. With respect to their phase composition the obtained materials should be regarded as glass-ceramic materials in which the silicate phases (silicon dioxide, silicates) and at higher calcium concentrations - also the calcium phosphates, prevail.

A separate problem is the evaluation of the obtained sinters as regards their biocompatibility and bioactivity. The materials were obtained from gel-derived powders which had been previously carefully tested both *in vitro* and *in vivo* conditions with respect to their biocompatibility. It can be assumed that also the sinters obtained from these powders will demonstrate good biocompatibility, nevertheless appropriate tests in case of the planned clinical investigations, must be carried out.

When conducting the investigations on the preparation of porous sinters from gel-derived powders it was expected that these sinters, similarly as the powders, would demonstrate bioactive properties, the result of which may be:

- formation of a joint which the parent tissue through a layer of hydroxyapatite crystallizing on the surface of the material;
- stimulation of live tissue to faster regeneration.

Confirmation of such action can be obtained only in re-

ni biomateriału zachodzi krystalizacja hydroksyapatytu. Przeprowadzone przez nas badania mają charakter wstępny, oceniano bowiem zachowanie się otrzymanych spieków w symulowanym osoczu jedynie po upływie 7-miu dni od zanurzenia w nim biomateriału. Zachowanie to oceniano w dwóch aspektach:

- pod względem zdolności uwalniania wapnia z biomateriału i zmian pH SBF, bowiem zarówno wzrost rozpuszczalności wapnia jak i wzrost pH SBF powinien sprzyjać powierzchniowej krystalizacji HAp;
- pod względem zmian na powierzchni biomateriału w kierunku ewentualnej krystalizacji hydroksyapatytu.

Badane spieki charakteryzowały się różną rozpuszczalnością w symulowanym osoczu, od nieznacznej w przypadku materiału S2 do około 4-krotnie wyższej w przypadku materiałów A2, II, I. Wyjątkiem jest niskie zdolności uwalniania wapnia ze spieku S2 wydaje się proste; spiek ten zawiera w swoim składzie najmniej wapnia, który może być związany głównie w fazie krystalicznej (metakrzemian wapnia CaSiO_3), stąd jego tendencja do przechodzenia do roztworu jest niewielka. Jednakże w przypadku materiału II gdzie zawartość wapnia jest wyższa tylko o 8% w stosunku do S2, rozpuszczalność Ca w SBF wzrasta bardzo znacząco i utrzymuje się na podobnym poziomie w pozostałych materiałach (II, I, A2). Dzieje się tak mimo wzrostu koncentracji Ca w materiałach I i A2 aż do 54% (spiek A2), czyli do poziomu ponad 3-krotnie wyższego niż w przypadku spieku S2. Zachowania spieków II, I i A2 należy dopatrywać się przypuszczalnie w ich bardzo złożonej budowie wewnętrznej, o której nie mówią wyniki zastosowanych badań strukturalnych. Prawdopodobnie w przypadku materiałów II i I cząsteczki wapnia znajdują się w szklistej fazie likwacyjnej i ta faza stanowi głównie źródło tego pierwiastka przechodzącego do SBF. Natomiast brak wyraźnego wzrostu rozpuszczalności wapnia w przypadku spieku A2 w którym zawartość wapnia jest ekstremalnie wysoka (54%) może być spowodowany jego związaniem w krystalizujących, nierozpuszczalnych w SBF, fosforanach wapnia.

Badania powierzchni spieków po 7-dniowym kontakcie z SBF wykazały, że tendencja do krystalizacji fosforanów wapnia na powierzchni biomateriału w wyniku kontaktu z symulowanym osoczem występuje jedynie w przypadku spieku A2, zawierającego w swoim składzie najwięcej wapnia i faktycznie uwalniającego porównywalnie najwięcej wapnia do roztworu. Jednocześnie nie w tym przypadku najbardziej zmieniło się środowisko SBF w kierunku bardziej zasadowego. Obydwa czynniki - wzrost koncentracji Ca w SBF i wzrost pH sprzyjają powierzchniowej krystalizacji HAp. Jednakże zachowanie spieków II i I w SBF, mimo niższej zawartości w nich wapnia, nie odbiegało zasadniczo od zachowania spieku A2, nie stwierdzono natomiast w tych przypadkach zmian powierzchniowych, które wskazywałyby na krystalizację HAp. Oczywiście brak oznak krystalizacji HAp na powierzchni spieków II i I a także spieku S2 po 7-miu dniach kontaktu z SBF nie wyklucza możliwości takiej krystalizacji po upływie dłuższego czasu zarówno w warunkach *in vitro* jak i *in vivo* i nie dyskwalifikuje tych materiałów pod względem ich bioaktywności; odpowiednie badania będą w tym zakresie kontynuowane. Dotychczasowe rezultaty wskazują jednak, że proces powierzchniowej krystalizacji HAp na tak złożonych materiałach jakimi są spieki otrzymane z proszków pochodzenia tlenowego, jest również bardzo skomplikowany i na tym etapie badań trudno określić wszystkie czynniki, jakie decydują o jego przebiegu.

sult of appropriate tests *in vivo*, whereas a preliminary evaluation of the bioactive properties of sinters is obtained by a test *in vitro* in simulated body fluid (SBF); this test allows to assess whether as a result of contact with simulated body fluid there takes place the crystallization of hydroxyapatite on the surface of the biomaterial. Investigations carried out by the authors were of preliminary character since behavior of the obtained sinters in simulated body fluid was estimated only after 7 days since the moment the biomaterial was immersed in the fluid. This behavior was evaluated in two ways:

- with respect to the ability to release calcium from the biomaterial and pH changes in SBF, since both the increase of calcium solubility and pH increase of SBF are expected to favour surface crystallization HAp;
- with respect to changes on the biomaterial surface towards possible crystallization of hydroxyapatite.

The examined sinters were characterized by different solubility in simulated body fluid, varying from a rather little solubility in the case of S2 material to about four times higher in the case of A2, II and I materials. Explanation of low ability to release calcium from S2 sinter appears simple; the amount of calcium present in the composition of this sinter is the lowest, it can be bound mainly in the crystal phase (calcium metasilicate CaSiO_3), hence its tendency to pass into the solution is rather small. However, already in the case of material II, where the content of calcium is higher only by 8% in comparison with S2, solubility of Ca in SBF increases considerably and it remains on the same level in the other materials (II, I, A2). Such a situation is observed in spite of increased Ca concentration in the materials I and A2 up to 54% (sinter A2), i.e. to a level more than three times higher than that observed in the case of S2 sinter. The behavior of II, I and A2 sinters can be possibly attributed to their very complex internal structure, about which the results of the applied structural investigations do not inform.

Probably, in the case of the materials II and I, part of calcium is present in the glossy liquation phase and this phase is the main source of this element passing into SBF. On the other hand, the lack of any distinct increase in calcium solubility observed in the case of A2 sinter, in which the calcium content is extremely high (54%), may be due to its bounding in the crystallizing calcium phosphates, insoluble in SBF.

Investigations of the surface of sinters after 7 days of contact with SBF have shown that the tendency of calcium phosphates to crystallize on the biomaterial surface as a result of contact with simulated body fluid occurs only in the case of A2 sinter, which contains most calcium in its composition and which actually releases most calcium into the solution in comparison with the other sinters. In this case also the SBF environment has become mostly changed towards a more basic environment. Both these factors - the Ca concentration in SBF and pH increase favor the HAp surface crystallization. However, the behavior of II and I sinters in SBF, in spite of lower content of calcium in these sinters, did not essentially differ from that of A2 sinter; on the other hand, in these cases any surface changes which might indicate HAp crystallization were not observed. It is obvious that the lack of any signs of HAp crystallization on the surface of the sinter II and I, as well as S2 sinter after 7 days of contact with SBF does not exclude the possibility of such crystallization after a longer time both *in vitro* and *in vivo* conditions and it does not disqualify these materials with respect to their bioactivity; appropriate investigations in this field will be continued. The results obtained so far, indicate, however, that the process of surface crystalliza-

Wnioski

1. Proszki pochodzenia siłowego z układu $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ stanowi dogodny materiał wyjściowy dla wytwarzania porowatych spieków, które mogłyby być wykorzystane jako implanty kostne.
2. Zastosowanie w procesie spiekania proszków pochodzenia siłowego dodatków wypalających sił i metody osadzania masy olejnej na podłożu organicznym (głównie polimerowa) daje dobre rezultaty jeżeli chodzi o mikrostrukturę otrzymanych spieków i ich trwałość mechaniczną.
3. Stosując jako dodatki do proszków skrobi i metyloloceluloz oraz prowadząc wieloetapową obróbkę termiczną do temperatur 1000 i 1250°C można uzyskać spieki o porowatości otwartej do 77%; spieki takie charakteryzują się obecnością drobnych, zbliżonych rozmiarami porów, równomiernie rozłożonych w całym materiale.
4. Otrzymane porowate spieki wykazują różnicowanie rozpuszczalności w symulowanym osoczu SBF, przy czym nie ma prostej korelacji pomiędzy zawartością wapnia w materiale a zdolnością jego uwalniania do SBF.
5. 7-dniowy kontakt z symulowanym osoczem wywołuje powierzchniową krystalizację fosforanów wapnia jedynie w przypadku spieku o najwyższej koncentracji wapnia; przeprowadzone badania nie pozwalają jednak jeszcze określić wszystkich warunków krystalizacji hydroksyapatytu na powierzchni porowatych spieków otrzymanych z proszków pochodzenia siłowego.

Podziękowania

Badania finansowane przez Komitet Badań Naukowych, projekt PBZ-KBN-082-T08

Piśmiennictwo

- [1] Hench L.L. Am. Ceram. Soc. Bull., 77 (1998) 67.
- [2] Hench L.L. J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 1487.
- [3] Kokubo T., Kushitani H., Ohtsuki C., Sakka K., Yamamuro T., J. Mater. Sci. Mater. Med., 3 (1992) 78.
- [4] Li R., Clark A.E. Hench L.L. J. Applied Biomat. 2 (1991) 231.
- [5] Łączka M., Cholewa-Kowalska K., Łączka-Osyczka A.M., Tworkydło M., Turyna B., J. Biomed. Mat. Res. 52 (2000) 601.

tion HAP on such complex material as the sinters obtained from gel-derived powder is also very complex and at the present stage of investigations it is difficult to identify all the factors which determine its progress.

Conclusions

1. Gel-derived powders from the system $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ represent a convenient starting material for the production of porous sinters which might be used as osseous implants.
2. Application of burning-out additions and of the method of the deposition of the casting slip on organic substrates (polymeric sponge), in the process of sintering gel-derived powders, yields good results as regards the microstructure of the obtained sinters and their mechanical durability.
3. By applying starch and methyl cellulose as additions to the powders and by multi-stage thermal treatment at the temperatures 1000 and 1250°C it is possible to obtain sinters with the open porosity up to 77%; such sinters are characterized by the presence of fine pores of similar dimensions, distributed uniformly in the entire material.
4. The obtained porous sinters show differentiated solubility in simulated body fluid SBF and there exists no simple correlation between the content of calcium in the material and its ability to become released into SBF.
5. Seven days long contact with simulated body fluid induces surface crystallization of calcium phosphates only in the case of a sinter with highest calcium concentration; the performed investigations, however, do not allow to determine all the conditions of hydroxyapatite crystallization on the surface of porous sinters obtained from gel-derived powders.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Polish State Committee for Scientific Research project No: PBZ-KBN-082-T08

References

- [6] Dislich H., J. Noncryst. Sol. 73 (1985) 599.
- [7] Sakou T., Bone, 22 (1998) 591.
- [8] Łączka-Osyczka A.M., Łączka M., Kasugai S., Ohya K., J. Biomed. Mat. Res. 42 (1998) 433.
- [9] Santos E.M., Radin S., Shenker B.J., Shapiro I.M., Ducheyne P., J. Biomed. Mat. Res., 41 (1998) 87.
- [10] Kokubo T., J. Noncryst. Sol., 120 (1990), 138.

RÓŻNICE WYTRZYMAŁOŚCIOWE WYBRANYCH CEMENTÓW AKRYLOWYCH

ARKADIUSZ SZAREK*, JANUSZ SZYPROWSKI**

*POLITECHNIKA CZ. STOCHOWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I INFORMATYKI, INSTYTUT
OBRÓBKI PLASTYCZNEJ INŻYNIERII JAKO CI I BIOINŻYNIERII.
**ODDZIAŁ ORTOPEDII I CHIRURGII URAZOWEJ WOJEWÓDZKIEGO
SZPITALA SPECJALISTYCZNEGO IM NMP W CZ. STOCHOWIE.

Streszczenie

Obecnie w medycynie stosuje się szereg różnych polimerów służących głównie jako wypełniacze. W ortopedii powszechnie używa się cementu akrylowego PMMA (polimetakrylanu metylu) służącego do mocowania endoprotezy wewnątrz kości. Producenci poszczególnych cementów podają różne parametry wytrzymałościowe dla danego rodzaju PMMA, brak jest jednak właściwej korelacji między nimi ze względu na różnicowane warunki przygotowania, polimeryzacji oraz przeprowadzania prób wytrzymałościowych. Z tego powodu została podjęta próba porównania własności wytrzymałościowych i strukturalnych poszczególnych cementów kostnych stosowanych w ortopedii.

Cement akrylowy użyty do badań miał skład chemiczny podany przez producenta, z zachowaniem odpowiedniej proporcji między polimerem a monomerem. Nie stosowano domieszek (wypełniaczy). Proces przygotowania cementu do badań prowadzony był zgodnie z instrukcją producenta. Dla wszystkich próbek zachowane zostały identyczne warunki polimeryzacji, przechowywania oraz przeprowadzenia próby wytrzymałościowej.

Do badań przyjęto cztery najpopularniejsze obecnie cementy kostne produkowane przez czołowych producentów. Trzy z nich stosowane są z powodzeniem w ortopedii od kilku lat i są to: CEMEX RX - produkcja TECRES SPA, PALACOS R - produkcja SCHERING-PLOUGH INTERNATIONAL INC. KENILWORTH, NEW JERSEY, SIMPLEX P - produkcja HOWMEDICA LIMERICK, oraz nowej generacji cementu PALAMED 40 - produkcja BIOMET MERCK. Do badań użyto oryginalnie zapakowane cementy z nieprzekroczonym terminem ważności. Opakowania zostały otwarte bezpośrednio przed wykonaniem próbek.

Badania wytrzymałościowe prowadzone były na maszynie wytrzymałościowej, dla której prędkość zgniotzenia ustalona została na 60 [mm/min]. Do badań użyto dwóch rodzajów próbek, wykonanych zgodnie z normą ISO 5833 - "Implants for surgery - Acrylic resin cements". Próba wytrzymałościowa wykonana została 24 godziny po polimeryzacji masy akrylowej. Ze względu na specyfikację pracy cementu kostnego przeprowadzona została próba wytrzymałościowa na ciskanie.

Poza badaniami wytrzymałościowymi przeprowadzona została również analiza mikrostruktury poszczególnych polimetakrylanów metylu. Analizie poddano także zjawiska zachodzące podczas ciskania oraz zachowanie się cementu po zakończeniu próby wy-

STRENGTH DIFFERENCES OF SOME ACRYLIC CEMENTS

ARKADIUSZ SZAREK*, JANUSZ SZYPROWSKI**

*CZ. STOCHOWA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND COMPUTER SCIENCES
INSTITUTE OF METAL WORKING, QUALITY ENGINEERING AND
BIOENGINEERING
**PROVINCIAL SPECIALISTIC HOSPITAL IN CZESTOCHOWA

Abstract:

Nowadays, the medicine uses several polymers as extenders. In orthopaedics, to fix an endoprosthesis inside a bone there is commonly applied the PMMA acrylic cement (polymetacrylan of methylene). Producers of certain cements give many strength parameters of the PMMA; they vary because the cements were prepared in different polymerisation and strength tests conditions. It was the main reason why the efforts to compare the strength and structural properties of certain bone cements used in orthopaedics were taken.

The chemical constitution of the acrylic cements used in research was prescribed by its producer and prepared preserving proportions between polymer and monomer. No fillers were used. The whole process of preparing the cement to use it for research was conducted strictly according to the rules given by the producer. Polymerisation and storing conditions as well as the strength tests were equal and identical for all of the samples (diagram 3)

In the research there were used the most popular 4 bone cements produced by main manufacturers: CEMEX RX - by TECRES SPA, PALACOS R - by SCHERING-PLOUGH INTERNATIONAL INC. KENILWORTH, NEW JERSEY, SIMPLEX P - by HOWMEDICA LIMERICK, and a brand new one: PALAMED 40 - by BIOMET MERCK. They were all originally packed and completely new. The boxes were opened right before usage.

The strength tests were made on the strength machine with the cold work velocity of 60 [mm/min]. Two kinds of samples were used. They were prepared according to ISO 5833 - "Implants for surgery - Acrylic resin cements". The strength test was made 24 hours after polymerising the acrylic mix. Because the bone cement is supposed to work in very particular conditions, there were 2 special tests carried: compression and two-support crushing.

Except strength tests there were also analysed microstructures of particular polymetacrylans of methylene. All the phenomena that took place during the tests were also examined as well as the state of the cement right after the test (delamination, brittleness, size of the fragments, etc.) The process of crushing was also analysed (diagrams 1 and 2). Every phenomenon that took place while the cement was cyclically loaded had its crucial influence on durability of the bone-stem joint and on defragmentation of the cement and displacing the fragments inside the organism.

trzymało ciowej (rozwarstwienie, krucho , wielko odłamów itd.). Wszystkie te zjawiska, zachodzące podczas cyklicznego obciążenia cementu, mają decydujący wpływ na trwałość połączenia kości z trzpieniem oraz możliwość wykruszenia się drobin cementu i ich przemieszczanie się wewnątrz organizmu.

Słowa kluczowe: kompozyt, wytrzymałość, cementy kostne.

[Inżynieria Biomateriałów, 45, (2005), 32-36]

Wstęp

Alloplastyka stawu biodrowego jest zabiegiem mającym na celu przywrócenie funkcji uszkodzonego stawu biodrowego [2]. Intensywne badania nad zastąpieniem ludzkiego stawu przez sztuczny staw rozpoczęły się w roku 1960, kiedy to Charnley zakotwiczył endoprotezę w kości za pomocą metakrylanu metylu. Od tego czasu zmieniło się w alloplastyce bardzo wiele. Coraz to doskonalsze metody projektowania wszczepów pozwalają na stworzenie endoprotez dopasowanych do indywidualnych warunków pacjenta. Poszczególne elementy „zastąpienia” oraz cementy kostne produkowane są z coraz to nowych materiałów, o bardzo dużej biogodności i biotolerancji [6]. Praktyka kliniczna wykazuje dużą procentową niepowodzenie zabiegów implantacji sztucznego stawu biodrowego spowodowanych utratą stabilności trzpienia w kości udowej [4]. Znaczny procent obłuzowa endoprotezy jest spowodowany zniszczeniem cementu akrylowego białego spoiwem łączącym trzpień z kością. Jak wynika z badań mechanizm przenoszenia obciążenia przez zdrowy staw biodrowy jest bardzo złożony. Wprowadzenie endoprotezy prowadzi do zakłócenia fizjologicznych mechanizmów przenoszenia obciążenia w stawie biodrowym. Zbyt duża sztywność trzpienia prowadzi do obciążenia bliżej kości udowej, przez co dochodzi do zaniku tkanki kostnej w okolicy krętarzowej białego spoiwa przyczyn obłuzowania trzpienia endoprotezy. W przypadku zbyt małej sztywności implantu w stosunku do sztywności kości dochodzi do wzrostu koncentracji naprężeń w proksymalnej części kości [1, 8].

Utykanie cementu dawało bardzo dobre możliwości mocowania protezy w kości. Jednak musiał on być użyty w odpowiedni sposób i chirurg winien zrozumieć zasady jego działania. Nie należy go traktować jako kleju ("glue"), ale włączyć jako cement - wypełniacz ("filler") przestrzeni między kością a metalem i przenosić obciążenie protezy na kość. Luźne wprowadzenie posmarowanej cementem protezy nie ma sensu, bowiem między cementem a kością nie występują siły adhezji, ani te reakcje chemiczne. Wprowadzenie protezy do jamy wypełnionej cementem stwarza natomiast warunki, które wypycha drobiny cementu między zakamarki struktury kości. Po polimeryzacji otrzymuje się jednolity blok proteza-cement stanowiący swobodną powierzchnię negatywną struktury rdzistej [7].

Cement kostny (PMMA) znajduje się między trzpieniem o module Younga $E = 1,1 \times 10^5$ [MPa], a kością gębszą o module Younga $E = 1,1 \times 10^3$ [MPa] [8], ma bardzo odpowiedzialne zadanie przenoszenia obciążenia z izotropowego trzpienia o dużej sztywności, na materiał anizotropowy o znacznie mniejszym module Younga. Różnica w charakterystyce przenoszenia obciążenia tych dwóch odcinków powoduje duże obciążenie cementu kostnego.

Technologia cementowania

PMMA po zakończonym procesie polimeryzacji stanowi mocne spoiwo, od którego wymaga się utrzymania zaim-

To examine granularity and microstructures of some kinds of PMMA there had to be used microscope and a special computer program for picture analysis FIGURE 1- 4.

Keywords: composite, strength, acrylic cements. [Engineering of Biomaterials, 45, (2005), 32-36]

Introduction

The alloplasty of a hip joint is an operation aimed at the restoration of the function of the damaged hip joint [2]. Intensive research on the replacement of a human joint with an artificial one has begun in 1960, when Charnley anchored the endoprosthesis inside a bone with methyl methacrylate. Since then, the alloplasty has been in a continuous progress. More and more perfect methods of designing the implants allow to create endoprosthesis fitting patient's individual conditions and needs. Individual units as well as cements are made of more modern materials being extremely biotolerant and biocompatible [6]. Clinical practice reveals high percentage of failures of artificial hip joint implantation operations caused by the loss of stability of a mandrel inside a femur [4]. The considerable percentage of the endoprosthesis loosening is caused by the destruction of the acrylic cement being the binder connecting mandrel to the bone. It has been observed in the tests that the mechanism of transmitting of the loading inside a healthy hip joint is very complicated. Implementing the endoprosthesis leads to physiological disturbances of the mechanisms of transmitting of loadings inside a hip joint. Too large stiffness of the mandrel leads to loading of a closer part of femur what results in an atrophy of the osseous tissue in the trochanter region being the cause of loosening of the endoprosthesis. In case of too small stiffness of the implant in relation to the bone stiffness increase in stresses concentration in proximal part of femur is observed [1, 8].

The use of the cement has given very good possibilities of fixing of the prosthesis inside a bone. However it had to be done in a proper way and a surgeon should understand the principle of its working. Cement should not be treated as a glue, but as a filler - filling the space between a bone and metal and transferring the loadings to the bone. Inserting of the prosthesis smeared with cement loosely does not make any sense as there are neither adhesion forces nor chemical reaction present between a cement and a bone. However inserting the endoprosthesis into a cavity filled with cement creates the pressure pushing the particles of the cement into the gaps of bone structure. After polymerization the uniform system prosthesis-cement is obtained and its external surface is the negative of the endosteal structure [7].

Osseous cement (PMMA) between mandrel (Young module $E = 1,1 \times 10^5$ [MPa]) and spongy bone (Young module $E = 1,1 \times 10^3$ [MPa] [8]) is responsible for transmitting loading from stiff isotropic mandrel to the anisotropic material of considerably smaller Young module value. The difference in characteristic of the loading transmission causes large loading of osseous cement.

Cementing technology

PMMA after polymerization is a strong binder that should hold implanted endoprosthesis inside the marrow cavity and transmit the loadings resulting from man's motor activity.

PMMA looks like glass and it has been found out that its cracking is one of the reasons of the joints endoprosthesis exchange. It should be stated that comparing to the compact

plantowanej endoprotezy w jamie szpikowej i przenoszenia obciążenia i wynikających z motoryki człowieka.

Związany PMMA przypomina, wiskula. I rzeczywiście jego pkanie jest jednym z przyczyn wymiany endoprotez stawów. Dla porównania należy podać, że kość zbita wykazuje wartość analogicznego współczynnika w granicach 2-12 [MPaxm^{1/2}], a wiskula jest wielokrotnie odporniejsza na pkanie. Dodatkową wadą cementu jest skurczliwość po polimeryzacji, wzmacniana jeszcze skurczliwością termiczną po obniżeniu temperatury wywołanej procesem egzotermicznym [5].

Duży wpływ na wytrzymałość mechaniczną połączenia "kość - cement - implant" oraz samego cementu kostnego ma technika operacyjna, oraz sposób przygotowania PMMA. Do niedawna cement przygotowywany był przez ręczne wymieszanie składników. Wprowadzenie polimetakrylanu metylu do jamy szpikowej odbywało się ręcznie, przez co nie było pewności, czy jama szpikowa została całkowicie wypełniona. Taka technika cementowania nie dawała zadowalających wyników ze względu na niepełne wypełnienie jamy szpikowej i tworzenie się w implantowanym obszarze porczy powietrznych. Puste przestrzenie w spolimerizowanym PMMA jak również w miejscach styku kość - cement - implant, powodowały kumulację napręża i zwiększały prawdopodobieństwo zniszczenia połączenia.

W latach dziewięćdziesiątych wprowadzono, w celu zmniejszenia porowatości, wirowanie cementu w strzykawkę ładowanej pod ciśnieniem do pistoletu. Wirowanie odbywa się przy 4.000 [obr/min] przez 30 [s]. Zabieg ten pozwala na usunięcie z cementu bąliczek gazu, dających pod ciśnieniem puste przestrzenie wewnątrz masy cementowej o przekroju nawet do 5000 mm. Po wirowaniu występują jedynie przestrzenie przekroju 200 mm. Odporność na odkształcenie wzrasta o 54 %, a na zmniejszenie nawet do 136% [3].

Obecnie metoda cementowania uległa radykalnym modyfikacjom. Do jamy szpikowej wprowadza się na dno białko korek wykonany z kości i przy użyciu strzykawki lub pistoletu pod odpowiednim ciśnieniem wprowadza się masę cementową. Podczas zabiegu istotne jest również utrzymanie odpowiedniej grubości płaszczyzny cementowej, który przy alloplastyce stawu biodrowego został ustalony na 3,5 [mm] z zachowaniem równomiernego rozłożenia PMMA wokół trzpienia. Wprowadzony do tak przygotowanej kości udowej trzpień jest osadzony stabilnie, a cement wnika w mikropory trzpienia i kości. Spełnienie wymienionych warunków ma istotne znaczenie dla połączenia "kość - cement - implant". Im większa będzie penetracja cementu do tkanki kostnej, tym mocniejsze jest połączenie cementu z kością.

Metodyka bada

Dla wybranych cementów akrylowych przeprowadzona została próba wytrzymałości na ciśnienie. Próbkiformowane ręcznie, cement rozrabiany był w naczyniu o obojętnym odczynie chemicznym zapobiegającym przedostaniu się wtrące.

Do próby ciśnienia użyte zostały dwa rodzaje próbek o kształcie walca. Rednica próbek ustalona została na $d_1 = 6$ mm i $d_2 = 8$ mm. Wysokość próbek określona została wg normy ISO 5833 i wynosiła $h = 2d$ mm.

Badania prowadzone były na hydrauliczno - mechanicznej prasie, dla której prędkość zgniotu była stała i wynosiła $V = 1$ [mm/s].

Przygotowanie próbek odbyło się zgodnie z zaleceniami producenta cementu. Warunki przygotowania, polimeryzacji oraz przechowywania próbek były identyczne.

Próbki przygotowane do badań wykonano z czystego

bone (the value of analogous coefficient 2-12 [MPaxm^{1/2}], PMMA is significantly less resistant to cracking. Contraction after polymerization, further strengthened by the thermal contraction after temperature fall of exothermic process, is the other drawback of cement [5].

An operating technique as well as a method of PMMA preparing are of a significant influence on the mechanical durability of bone-cement-implant binding. Until quite lately cement was prepared by mixing the components manually. Insertion of polymethylmethacrylate to the medulla cavity was held manually, and thus it was not certain whether the medulla cavity had become filled entirely. Such a cementation technique did not give the satisfactory results due to the incomplete filling of medulla cavity and forming of aerial vesicles in an implanted area. Empty spaces in polymerized PMMA as well as in the bone - cement - implant contact regions caused the accumulation of stresses and increased the probability of the destruction.

In the 90s, in order to limit the porosity, rotation of the cement in a syringe, later freighted to a gun, was incorporated. Rotation is performed at 4.000 [rpm] for 30 [s]. The process allows to remove the gas bubbles from cement, reducing empty spaces inside cement pulp from about 5000 mm to 200 mm in diameter. Deformation resistance increases of about 54%, and endurance even of 136% [3].

Nowadays method of cementation underwent the radical modifications. Bone stopper is being inserted into the medulla cavity at appropriate depth and then, cement pulp is being inserted under the demanded pressure with syringe or gun. It is also essential during the operation to maintain a suitable cement layer thickness, which for a hip joint alloplasty was assumed to be 3 to 5 [mm] evenly distributed around the mandrel. Mandrel inserted under these conditions is stably embedded inside the femur, and cement penetrates the mandrel and bone micropores. The fulfillment of the above conditions is crucial for the bone - cement - implant joint. The larger penetration of cement into the osseous tissue the stronger connection of cement and bone.

Methodology of investigations

Compression strength test was performed for variable acrylic cements. Samples were manually formed; cement was prepared in a vessel of a neutral chemical reaction to prevent penetration of inclusions.

Two kinds of cylindrical samples were taken into the compression strength tests. The samples diameter was $d_1 = 6$ mm and $d_2 = 8$ mm while the height of sample $h = 2d$ mm was determined according to ISO 5833 standard.

The tests were carried out at hydraulic - mechanical press with a constant speed $V = 1$ [mm / s].

The preparation of samples was carried out in conformity of cement manufacturer. The conditions of preparation, polymerization as well as storage of samples were identical.

Samples taken into the investigation were made of pure cement without any fillers.

The analysis of the individual osseous cements microstructure were performed with the IRIS computer image analysis program. Structure were analyzed under the microscope with a transiting light at 65x, 125x, 1250x.

Results of investigations

Proper magnification were used to make the appropriate photographs, which, after the computer image analysis,

cementu bez domieszek wypełniaczy.

Analiza mikrostruktury poszczególnych cementów kostnych odbyła się przy użyciu programu do komputerowej analizy obrazu IRYS. Struktura była analizowana pod mikroskopem ze światłem przechodzącym przy powiększeniach 65x, 125x, 1250x.

Wyniki badań

Zastosowanie odpowiedniego powiększenia pozwoliło na wykonanie stosownych zdjęć, które dzięki komputerowej analizie obrazu dostarczyły wielu cennych informacji dotyczących masy cementowej. Wykonanie skanów struktury i wprowadzenie ich do komputera pozwoliło na obserwację struktury spolimeryzowanego cementu akrylowego, określenie wielkości cząstek, spójności materiału, ocenę mikrostruktury i porowatości. Badania mikroskopowe pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków.

Największą mikrogramaturę posiada cement PALAKOS R, którego struktura jest bardzo porowata i charakteryzuje się dużą niejednorodnością (RYS. 1).

Najbardziej jednolitą strukturę zaobserwowano w cementach SIMPLEX P (RYS. 2) oraz PALAMED 40 (RYS. 3). Te dwa rodzaje cementu akrylowego charakteryzują się drobną ziarnistością oraz stosunkowo gładką powierzchnią. Strukturę obydwóch cementów kostnych widocznych w powiększeniu 125x przedstawiają RYS. 2 i 3.

Po średniej gramaturze oraz strukturze posiada cement Cemex RX, którego mikrostruktura została przedstawiona na poniższym RYS. 4.

Wszystkie cemeny przyjęte do badań poddane zostały próbie ściskania. Parametry pracy maszyny wytrzymałościowej oraz wielkość próbek dla wszystkich rodzajów badanych PMMA były jednakowe. Podczas ściskania kontrolowano zachowanie się cementu. Istotne było ustalenie, czy przeniesione przez próbki obciążenie nie powoduje kruszenia się próbki lub nie powstanie na niej wyraźnych pęknięć. Wykruszenie się cementu jest dużym zagrożeniem dla utrzymania stabilności trzpienia jak i dla zdrowia pacjenta. Powstanie odprysków masy cementowej świadczyłoby o emisji cząstek cementu do organizmu bezpośrednio po implantacji. Znane są przypadki zwiększenia emisji cząstek PMMA wraz z upływem czasu i starzeniem się cementu kostnego, jednak wykruszenie się cementu bezpośrednio po polimeryzacji znacznie zmniejszyłoby jego przydatność w ortopedii.

Wybrane cemeny kostne przyjęte do badań, podczas próby ściskania zachowywały się podobnie. PMMA nie wykruszała się, nie złuszczała, nie nastąpiło odpryskiwanie

provided a great number of valuable information regarding the cement pulp. The structure scans and their computer analysis made it possible to observe the polymerized acrylic cement structure, to determine particles sizes, cohesion of material, to assess its microstructure and porosity. On the basis of the microscopic investigations the following conclusions have been drawn.

The greatest micro-basis weight has been observed for PALAKOS R cement characterized by very porous structure and large inhomogeneity (FIG. 1).

The most uniform structure has been observed for both SIMPLEX P (FIG. 2) and PALAMED 40 cement (FIG. 3) as well. These two types of acrylic cement are characterized by relatively small granularity and smooth surface. The structures of both cements have been shown in FIGs. 2 and 3 (x125).

Cemex RX cement is the one with the medium basis weight and structure, and its microstructure has been presented in FIG. 4.

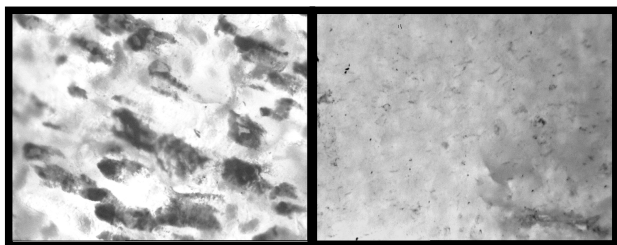
All the cements taken into the investigation were subjected to the compression tests. Working parameters of a testing machine as well as dimensions of the samples were the same for all studied PMMAs. It was important to determine whether the loading transmitted by the samples does not cause the crush of the samples or whether there are no visible fractures occurring. Cement spalling is a major threat for mandrel stability and for patient's health. Occurrence of the cement pulp debris would indicate an emission of the cement particles to the organism immediately after the implantation. The cases of increased emission of PMMA particles in time due to the ageing of the cement are known but the spalling of the cement immediately after polymerization would considerably reduce its usefulness in orthopaedy.

All the cements taken into the investigation has shown similar results. PMMAs did neither spall nor peel. In FIGs. 5 and 6 the compression tests results for two cements of extremely different parameters have been shown.

Compression test characteristic of the polymethylmethacrylate CEMEX RX type ($R_{C_{CEMEX\ RX}} = 82$ [MPa]) vs. time. Compression test characteristic of the polymethylmethacrylate PALAMED 40 type ($R_{C_{PALAMED\ 40}} = 126$ MPa) vs. time

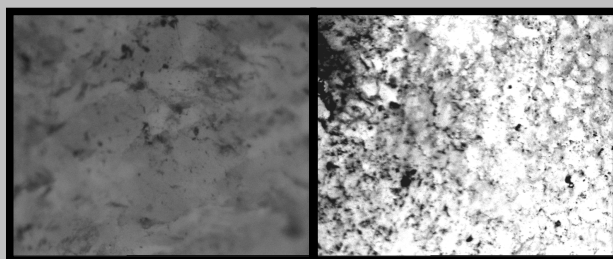
On the basis of the calculation results it can be stated that the compressive strength for all the PMMA types used in orthopaedy for several years is similar, and it significantly differs only for PALAMED 40 cement. The differences in compression strength of the osseous cements taken into the tests have been presented in FIG. 7.

It results from the calculation that the highest compression strength, considerably different from the other cements, has been observed for PALAMED 40 cement ($R_{C_{PALAMED\ 40}} =$



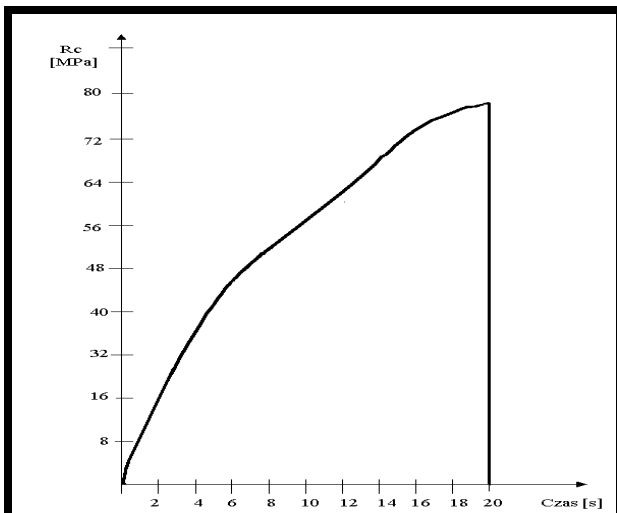
RYS. 1. Struktura cementu kostnego PALAKOS R powiększenie 125x.
FIG. 1. The structure of bone cement PALAKOS R; magnification 125x.

RYS. 2. Struktura cementu SIMPLEX P powiększenie 125x.
FIG. 2. The structure of cement SIMPLEX P; magnification 125x.



RYS. 3. Struktura cementu PALAMED 40 powiększenie 125x.
FIG. 3. The structure of cement PALAMED 40; magnification 125x.

RYS. 4. Struktura cementu akrylowego CEMEX RX powiększenie 125x.
FIG. 4. The structure of acrylic cement CEMEX RX; magnification 125x.



RYS. 5. Charakterystyka próby ciskania w funkcji czasu dla CEMEX RX.

FIG. 5. Characteristic compression of CEMEX RX crushing test in time.

cz stek cementu.

Przebieg ciskania dla dwóch cementów o skrajnych parametrach wytrzymałościowych przedstawia RYS. 5 i 6.

Charakterystyka próby ciskania polimetakrylanu metylu typu CEMEX RX przedstawiona w funkcji czasu, dla którego $R_{c_{CEMEX\ RX}} = 82$ MPa. Charakterystyka próby ciskania polimetakrylanu metylu typu PALAMED 40 przedstawiona w funkcji czasu, dla którego $R_{c_{PALAMED\ 40}} = 126$ MPa

Z dokonanych obliczeń wynika, że wytrzymałość na ciskanie dla poszczególnych rodzajów PMMA stosowanych w ortopedii od kilku lat jest zbliżona, a różni się znacznie jedynie od cementu PALAMED 40.

Różnice w wytrzymałości na ciskanie przyjętych do badań cementów kostnych przedstawia RYS. 7.

Z dokonanych obliczeń wynika, że największą wytrzymałość na ciskanie ma cement PALAMED 40, dla którego, $R_{c_{PALAMED\ 40}} = 126$ [MPa], co znacznie odbiega od pozostałych rodzajów cementów. SIMPLEX P, PALACOS R oraz CEMEX RX nieznacznie różni się wytrzymałością na ciskanie.

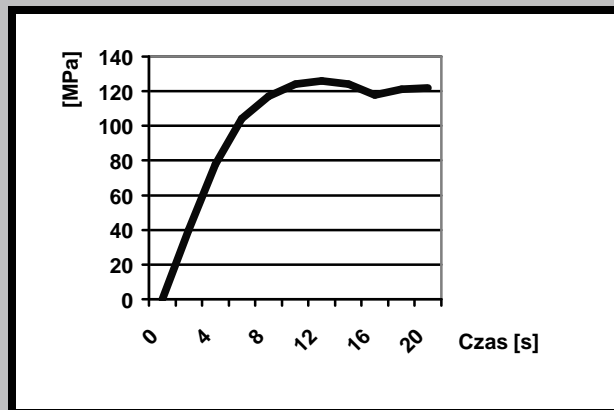
Obecnie wykorzystuje się wiele rodzajów cementów, stosowanych jako kompozyty czyste (bez domieszek) lub z domieszkami innych substancji. Stosowanie wypełniaczy ma istotne znaczenie na właściwości wytrzymałościowe PMMA.

Badania prowadzone w Instytucie Obróbki Plastycznej Inżynierii i Bioinżynierii pozwalają na określenie wpływu wypełniaczy na właściwości wytrzymałościowe cementów kostnych, zmniejszenia temperatury polimerizacji i zmniejszenia szybkości procesów starzenia cementów akrylowych. Zastosowano trzy rodzaje wypełniaczy (materiały kościopaste o nazwie BIO-OSS, miążg kostny bydła oraz Al_2O_3). Różnice w wytrzymałości mechanicznej oraz w strukturze cementu kostnego mają znaczny wpływ na wytrzymałość i właściwości wytrzymałościowe wybranego cementu kostnego.

Różnice w wytrzymałości na ciskanie przyjętych do badań cementów kostnych z 5% domieszkami wypełniaczy przedstawia RYS. 8.

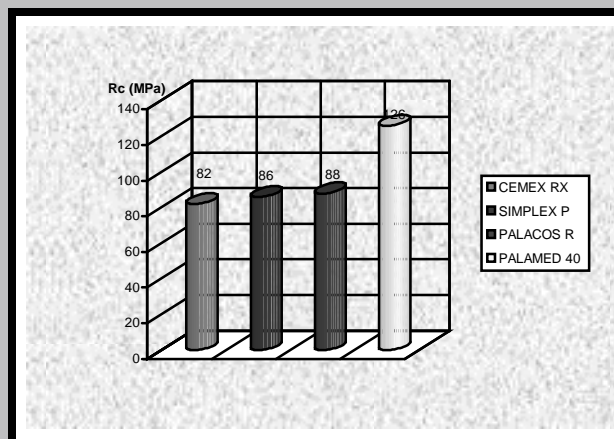
Wnioski

Badania wytrzymałościowe przeprowadzone na wybranych rodzajach polimetakrylanu metylu stosowanym w ortopedii jako spoiwo międzykościowe pozwalają



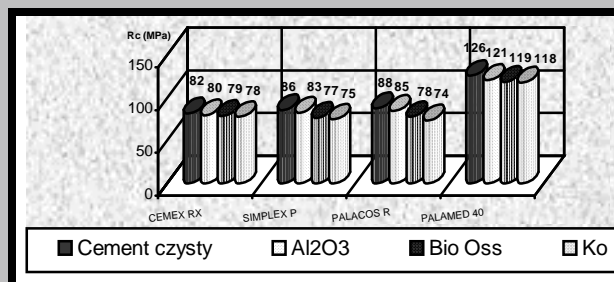
RYS. 6. Charakterystyka próby ciskania w funkcji czasu dla PALAMED 40.

FIG. 6. Characteristic compression of PALAMED 40 crushing test in time.



RYS. 7. Wytrzymałość na ciskanie R_c [MPa] dla wybranych cementów kostnych.

FIG. 7. Crushing resistance R_c [MPa] for some chosen bone cements.



RYS. 8. Wytrzymałość cementów kostnych z 5% domieszką wypełniaczy.

FIG. 8. Strength of the bone cements with 5% fillers.

126 MPa), while SIMPLEX P, PALACOS R and CEMEX RX have shown insignificantly different compression strength

Nowadays, many kinds of cements are used either as pure polymer or with admixtures of different substances. Application of fillers is of a great significance to the mechanical properties of the PMMA.

The research performed at the Institute of Metal Working, Quality Engineering and Bioengineering permits to determine the influence of the fillers on mechanical properties of bone cements, decrease in polymerization temperature and decrease the ageing process rate of the acrylic cements.

Three kinds of fillers were taken into tests: bone-substitutive material BIO-OSS, bovine bone pulp and Al_2O_3 . Differences in mechanical properties and in structure of bone

na poznanie jednej

z podstawowych własności wytrzymałościowych na ciśnienie. Przygotowanie próbek oraz przeprowadzone badania odbyły się w zbliżonych warunkach, dlatego można ustalić korelację w wytrzymałości na ciśnienie poszczególnych PMMA.

Dla wybranych cementów kostnych najniższą wytrzymałość na ciśnienie ma PALAMED 40, którego $R_{cPALAMED 40} = 126 \text{ MPa}$, co stanowi 154% wytrzymałości „najslabszego” z badanej grupy CEMEX RX dla którego $R_{cCEMEX RX} = 82 \text{ [MPa]}$. Wytrzymałość na ciśnienie PALAMED 40 znacznie odbiega od pozostałych cementów przy tych dobadaniach. PALACOS R oraz CEMEX RX charakteryzują się zbliżoną wytrzymałością na ciśnienie, a różnicami są tylko 4%. SIMPLEX P jest po prostu cementem, którego $R_{cSIMPLEX P} = 86 \text{ [MPa]}$.

Określenie wytrzymałości PMMA na ciśnienie jest zaledwie wstępem do poznania całkowitej wytrzymałości wybranych cementów kostnych. Przeprowadzone badania nie dają pełnego obrazu zachowania się cementu kostnego w warunkach klinicznych i nie mogą być wyznacznikiem do klasyfikacji poszczególnych cementów.

Aby uzyskać pełen obraz zachowania się cementu kostnego podczas pracy, należałoby przeprowadzić cykl kolejnych badań tj. rozciąganie, zginanie, ścinanie oraz określenie wpływu starzenia się cementu na utratę własności wytrzymałościowych i migracji cząstek do organizmu.

Wyniki badań mikrostruktury przedstawiają wielkość ziaren oraz porowatość spolimeryzowanego cementu. Parametry te mają istotne znaczenie dla całkowitego wypełnienia jamy szpikowej i przeniknięcie cementu akrylowego w głąb struktury bełeczkowej kości. Najdrobniejszą strukturę posiadają SIMPLEX P oraz PALAMED 40, dlatego można przypuszczać, że właśnie te cementy powinny najdokładniej penetrować kość, dzięki czemu zespolenie kości - cement - implant powinno być stabilne i trwałe.

cement are of significant influence on life and mechanical properties of the bone cement.

The differences in compression strength of the osseous cements with 5% of different fillers taken into the tests have been presented in FIG. 8.

Conclusions

The strength tests carried out for the chosen types of PMMA used in orthopaedics as a binding between a mandrel and a bone contribute to determining one of the basic material properties - compression strength. The preparation of samples as well as investigations were carried out under the similar conditions and therefore it was possible to establish correlations in compression strength of the individual PMMA.

PALAMED 40 has shown the highest value of compression strength $R_{cPALAMED 40} = 126 \text{ MPa}$ what stands for 154% of strength of the weakest of the studied cements - CEMEX RX revealing $R_{cCEMEX RX} = 82 \text{ MPa}$. PALAMED 40 compression strength considerably differs from the others. PALACOS R and CEMEX RX reveal similar compression strength with about 4% distinction. SIMPLEX P is a medium cement with $R_{cSIMPLEX P} = 86 \text{ MPa}$.

Determining of PMMA compression strength is only the introduction to learning the total strength of the chosen osseous cements. The performed investigations do not give the full image of behavior of the osseous cement in the clinical conditions and they alone can not be the determinant to classify the individual cements.

In order to understand completely the behavior of the cement in a working conditions further investigations such as: tensile tests, bending and shearing should be performed as well as determining of the ageing influence on strength properties and the particles migration into the organism. The results of microstructure investigations show the grains size as well as porosity of the polymerized cement. These parameters are of a great importance for filling completely the medulla cavity and for penetration of the acrylic cement deep into a structure of a trabecular bone.

It can be assumed that SIMPLEX as well as PALAMED 40 having the smallest basic weight should best penetrate the bone and thus the bone-cement-implant joint should be sta-

Piśmiennictwo

- [1] Bernakiewicz M., Bzdowski R., Ocena relacji charakterystyk sztywności trzpieni endoprotez stawu biodrowego i kości udowej. Mechanika w Medycynie Rzeszów 1996.
- [2] Biliński P., Wolański R., Matuski D., Wyniki leczenia zmian zwyrodnieniowych stawu biodrowego endoprotezoplastykami cementowymi Wollera. Chirurgia Narządów Ruchu i Ortopedia Polska LXI Supl 3a 1996.
- [3] Burke D. - Centrifugation as method of improving tensile and fatigue properties of acrylic bone cement. IBBIS, 1984, 55A, 49.
- [4] Huijskes R., et al., Effects of Material Properties of Femoral Hip Components on Bone Remodeling J. Orthop. Res 1992.
- [5] Saito M. et al., Experimental Studies of a new bioactive bone cement: hydroxyapatite composite resin. Biomaterials, 15, 1994, str. 156-160.

References

- [6] Salomon Z. Radomski R.: (1998) Kierunki rozwoju alloplastyki cementowej stawu biodrowego Pamiętnik XXVII Zjazdu Naukowego PTOiTr Warszawa 1988 str. 31-32.
- [7] Włodarski J., Analiza biologiczna i fizykochemiczna zmian zachodzących w obszarze styku „kość - cement - implant” w aseptycznym obłożeniu endoprotezy cementowej stawu biodrowego. Rozprawa habilitacyjna. Przegląd wojskowo-medyczny. 1999 str 101-113.
- [8] Włodarski J., Szyrowski J., Szarek A., Analiza odkształceń kości udowej z zainstalowaną endoprotezą bezcementową typu bicon-tact. Acta Of Bioengineering And Biomechanics, BIOMECHANIKA 2004 str. 575-562.

Wskazówki dla autorów

Prace do opublikowania w czasopiśmie "Inżynieria Biomateriałów" będą przyjmowane wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski.

Prosimy je nadsyłać na dyskietkach wyłącznie w formacie Word 6.x (lub wyższy) wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletem rysunków i zdjęć.

Możliwe jest również dołączenie ilustracji w różnych formatach grafiki typu .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Rozmiar artykułu:

- przeglądowy i pracy oryginalnej - do 10 stron standardowego maszynopisu,
 - komunikatu - do 5 stron,
 - noty technicznej - do 3 stron
- Obowiązuje układ jednostek SI.
Rysunki, tabele i równania powinny być kolejno ponumerowane.

Struktura artykułu:

- streszczenie (do 200 słów),
- słowa kluczowe (3-10 słów),
- wprowadzenie,
- materiał i metodyka,
- wyniki,
- dyskusja,
- wnioski,
- piśmiennictwo (wg systemu Harvard).

Odnośniki literaturowe w tekście należy podawać jako kolejne liczby arabskie w nawiasach kwadratowych.

Piśmiennictwo (zawierające nazwiska autorów i skróty ich imion, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, tom, rok w nawiasach okrągłych i strony) powinno być zamieszczone na końcu artykułu. Skróty tytułów czasopism należy unikać i podawać zgodnie z Chemical Abstract. Cytując książki należy podawać numery odpowiednich rozdziałów.

Nie przewiduje się wypłacania honorariów autorskich.

Prace należy nadsyłać na adres:

Redakcja "Inżynieria Biomateriałów"
Akademia Górniczo - Hutnicza
Katedra Biomateriałów
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3
fax. (48-12) 617-33-71, tel. (48-12) 617-22-39
e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Warunki prenumeraty

Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie przyjmuje zamówienia na prenumeratę, która może obejmować dowolny okres, w którym wydawane są kolejne zeszyty. Zamawiający otrzyma zaprenumerowane zeszyty poczyniwszy od daty dokonania wpłaty. Zamówienia wstecz będą realizowane w miarę posiadanych zapasów.

Realizacja zamówienia

Warunkiem realizacji zamówienia jest otrzymanie z banku potwierdzenia dokonania wpłaty przez prenumeratora.

Konto

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3
Bank Polski S.A. O/Kraków,
nr rachunku 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

Należy podać swój adres, tytuł czasopisma, okres prenumeraty i liczbę zamawianych egzemplarzy.

Opłata

Cena jednego numeru - 20 PLN

Instructions to authors

Contributions in English language version should be submitted to:

Editorial Office

"Engineering of Biomaterials"
AGH University of Science and Technology
Department of Biomaterials,
Al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków, Poland
fax. (48-12) 617-33-71, tel. (48-12) 617-22-39
e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Texts should be delivered on a 3.5-inch diskette, accompanied by a printout (with a double spacing) including drawings, photographs, tables etc. Recommended is IBM-compatible MS format, e.g. Word 6.x (or higher). Illustrations can be enclosed on diskettes in the formats: .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Advised paper length is:

- review papers and accounts of original unpublished research - up to 10 pages (standard manuscript pages);
- short communications - up to 5 pages;
- technical notes - up to 3 pages.

SI units should be used in the text.

Figures, Tables and Equations should be numbered in corresponding consecutive series of the Arabic numbers.

Layout of the paper should be the following:

- Abstract (up to 200 words)
- Key words (3-10 words)
- Introduction
- Materials and Methods
- Results
- Discussion
- Conclusions
- References

References should be made in the text by using consecutive Arabic numbers in brackets. Full references (including author's surname and abbreviated names, title of the paper, title of the journal, volume, year in parenthesis and pages) should be given in a list at the end of the paper. Abbreviations of journal titles should be avoided or used in accordance with those listed in Chemical Abstracts. Whenever a book is cited, the number of the relevant chapter should be given.

The journal makes no page charges.

Subscription terms

Subscription orders should be addressed to the Polish Society for Biomaterials in Kraków.

The ordered issues will be delivered consecutively starting from the date of payment, acknowledged by the bank.

Earlier issues will be supplied if available.

Subscription rates:

Cost of one number - 20.00 PLN

Payment should be made to:

Polish Society for Biomaterials,
Al. Mickiewicza 30/A-3,
30-059 Kraków, Poland
Bank Polski S.A. O/Kraków,
account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

It is requested to quote the subscriber's name, title of the journal, desired subscription period and number of the ordered copies.